1+1=2

Tatiana Oncescu S.G.Ionescu

CONVERSIE FOTOCHIMICĂ ȘI STOCARE DE ENERGIE SOLARĂ

Scanned with OKEN Scanner

Prof. dr. doc.
TATIANA ONCESCU

asist. dr.
S. G. IONESCU

CONVERSIE FOTOCHIMICĂ ȘI STOCARE DE ENERGIE SOLARĂ

EDITURA ACADEMIEI
REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
București, 1985

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

Conversia energiei solare în energie chimică sau electrică precum și stocarea ei reprezintă o problemă prioritară privind perspectiva energeticii pentru omenire. Energia solară ca sursă de energie neconvențională va intra în competiție pe măsură ce rezervele de combustibili convenționali scad, în primul rînd rezervele de țiței.

Viitoarea sursă de energie — soarele — se bucură de două mari avantaje : este nepoluantă și puțin costisitoare. Găsirea sistemelor fotochimice adecvate care să realizeze conversia și stocarea energiei solare necesită încă multe și dificile studii de laborator. Fotochimia și fotoelectrochimia sînt vizate în primul rînd la rezolvarea acestei probleme care interferă cu o serie de alte discipline de graniță : chimia fizică, biochimia, biofizica, bio-chimia fizică etc. ; ca urmare, problema conversiei fotochimice și a stocării energiei solare este o problemă multidisciplinară. Într-o etapă viitoare inginerul proiectant de instalații și utilaje chimice ca și inginerul tehnolog vor fi chemați pentru aplicarea practică a rezultatelor unor astfel de cercetări, în condiții de investiții rezonabile.

Apariția lucrării de față, prima de acest gen în țara noastră, a fost stimulată de CONSILIUL NAȚIONAL PENTRU ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE care cu mai mulți ani în urmă a propus Catedrei de Chimie Fizică și Tehnologie Electrochimică de la Institutul Politehnic București, din care fac parte autorii, un contract de cercetare de perspectivă avînd ca obiectiv principal obținerea de combustibil, în speță hidrogen, folosind energia solară.

Abordarea acestui subiect modern a fost posibilă, de asemenea, grație acad. prof. I. G. Murgulescu care a introdus pentru prima oară în planul de învățămînt din țara noastră disciplina Fotochimie, curs și lucrări practice, pentru studenții de la Facultatea de Chimie, specialitatea Chimie Fizică și Radiochimie, predînd el însuși primele prelegeri în anul 1956. Inițiind cercetări în domeniul fotochimiei, a pregătit un mic colectiv care a dezvoltat în continuare aceste preocupări.

Volumul de față furnizează o bogată bibliografie la fiecare capitol, sintetizînd realizările pe plan mondial în acest domeniu de cercetare precum și rezultatele proprii publicate în reviste de specialitate sau comunicate la simpozioane naționale. S-a folosit de asemenea materialul documentar oferit de conferințele plenare și de rezumatele lucrărilor prezentate la fiecare doi ani la „Conferința Internațională de Conversie Fotochimică și Stocarea Energiei Solare" și la „Conferința Internațională de Fotochimie", unde autorii au avut înscrise lucrări.

Scanned with OKEN Scanner

Prin natura subiectului abordat, lucrarea se adresează unui cerc variat de specialiști la care trebuie să adăugăm și studenții din ultimii ani ai institutelor de profil din învățământul superior din întreaga țară, pentru a le forma o gîndire profilată pe economisirea energiei și găsirea unor noi surse energetice.

Autorii

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINSUL

Pag.

Introducere 9

CAPITOLUL I. Fotochimia și conversia fotochimică a energiei solare 11

I.1. Spectrul de distribuție al radiațiilor solare. Considerații generale 11
I.2. Aspecte cantitative ale reacțiilor fotochimice 14
I.3. Cinetica proceselor fotochimice 20
I.4. Conversia fotochimică și stocarea. 24
I.5. Eficiențele conversiei fotochimice și stocării energiei solare. . . . 28

Bibliografie 45

CAPITOLUL II. Sisteme fotocromice organice de stocare a energiei solare 47

II.1. Aspecte generale ale sistemelor fotocromice cu stocare de energie 48
II.2. Limitări energetice ale procesului de conversie și stocare în sisteme fotocromice organice 50
II.3. Aspecte privind procesul de fotosensibilizare 57
II.4. Limitări datorate vitezelor de stocare și limitări de ordin tehnologic și economic 61
II.5. Alte sisteme de conversie și stocare înrudite 64

Bibliografie 68

CAPITOLUL III. Fotosinteza în natură 71

III.1. Considerații generale 71
III.2. Reacțiile de lumină 74
III.3. Fotosinteza din alge și plante verzi. 84
III.4. Aspectul aplicativ al conversiei energiei luminoase prin fotosinteză și sisteme biomimetice 99

Bibliografie 106

CAPITOLUL IV. Producere de fotohidrogen prin descompunerea apei 110

IV.1. Fotochimia solară — fotosinteza artificială 110
IV.2. Sisteme omogene 113
IV.3. Sisteme eterogene. 157

Bibliografie 179

CAPITOLUL V. Conversia fotoelectrochimică de energie 184

V.1. Introducere 184
V.2. Procese de bază la interfața semiconductor—electrolit 186

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

V.3. Tipuri de celule PEC cu electrozi semiconductori 197
V.4. Stabilitatea fotoelectrozilor semiconductori sub iluminare 214
V.5. Sisteme fotoelectrochimice microeterogene 219

Bibliografie 231

CAPITOLUL VI. Celule PEC fotogalvanice. 234

VI.1. Generalităţi 234
VI.2. Evaluări ale eficienţelor de conversie şi ale performanţelor de tensiune şi curent ale celulelor fotogalvanice 245
VI.3. Exemple de celule fotogalvanice eficiente 252

Bibliografie 253

CAPITOLUL VII. Concentratoare pentru conversia fotochimică a energiei solare . . 255

VII.1. Generalităţi 255
VII.2. Tipuri de concentratoare solare 256
Bibliografie 265

Încheiere 266

Abstract 269

Резюме 271

Scanned with OKEN Scanner

INTRODUCERE

Sursele energetice de care dispune planeta noastră se pot împărți în două mari categorii[1]:

— surse ce nu se pot reînnoi, constituite din combustibilii acumulați pe Pămînt în decursul erelor geologice (cărbune, petrol, gaze naturale), energia geotermică și energia atomilor implicați în procesele naturale de fisiune și fuziune nucleară;

— surse ce se pot reînnoi cum sînt radiațiile solare, vîntul, mareele, hidroenergia și produșii de fotosinteză clorofiliană. Aceștia din urmă sînt cei care la origine au dat naștere formării geologice a cărbunelui, petrolului și gazelor naturale.

Viteza cu care se consumă combustibilii fosili este de mii de ori mai mare decît viteza cu care produsul fotosintetic inițial este convertit în hidrocarburi, de aceea sursele energetice din prima categorie sînt limitate. În plus, folosirea excesivă a acestora a contribuit la deteriorarea mediului ambiant asociată cu poluarea chimică a atmosferei și a apelor. De aceea, în timpul din urmă privirile s-au îndreptat către a doua categorie de surse energetice. În acest context, folosirea energiei nucleare nu pare o alternativă de foarte lungă durată, pe de o parte fiind foarte costisitoare, iar pe de altă parte datorită riscului de poluare radioactivă și termică a mediului. În ceea ce privește folosirea energiei hidroelectrice, care în ultima vreme a cunoscut pretutindeni o dezvoltare deosebită, specialiștii apreciază că un avînt prea mare în această direcție ar putea avea profunde consecințe ecologice.

În contrast cu acestea, folosirea radiațiilor solare este total nepoluantă și oferă pentru viitor rezerve mai mari de 10^9 ani. La aceasta să mai adăugăm planurile ambițioase ale epocii noastre de a se instala în jurul Pămîntului și pe Lună dispozitive capabile să convertească energia solară în alte forme de energie transportabilă pe Pămînt.

Iradierea solară pe întreg Pămîntul este aproximată prin puterea:

$$1{,}7 \times 10^{14}\ \text{kW} = 1{,}7 \times 10^{11}\ \text{MW} = 1{,}7 \times 10^{8}\ \text{GW},$$

adică 170 bilioane kW, ceea ce corespunde la 40 000 kW pe persoană. Or în zilele noastre, chiar în țările cele mai dezvoltate, consumul pe persoană este doar de ordinul a 10 kW ceea ce sugerează imediat posibilitățile imense de utilizare a energiei solare.

Pînă nu de multă vreme, în acest scop a fost luată în considerare numai conversia energiei solare în căldură (prin folosirea colectorilor solari) sau în electricitate (cu ajutorul celulelor solare). Folosirea căldurii

[1] V. Balzani, F. Boletta, L. Moggi, M. Galeria, *La Chimica e l'Industria*, 56, 129 (1974).

solare a fost tentantă de la început fiind relativ ușor realizabilă din punct de vedere tehnologic și economic; ea merită să fie susținută în continuare mai ales în țările cu o climă adecvată. În ceea ce privește celulele solare care au atins eficiențe de circa 16% în producerea de electricitate, și-au probat deja eficacitatea în zborurile cosmice. Prețul însă extrem de ridicat nu permite încă utilizarea lor generalizată pentru conversia directă a energiei solare în energie electrică.

Abia în timpul din urmă a fost abordat aspectul cel mai firesc, dar și cel mai dificil de rezolvat, *utilizarea fotochimică a energiei solare*. Soluționarea acestei probleme va permite în viitor exploatarea energiei solare la un randament ridicat, eficiența ei fiind demonstrată la o scară gigantică de însăși Natura care a realizat procesul tehnic necesar încă de acum circa trei bilioane de ani cînd s-a născut primul organism fotosintetic. De atunci întreaga viață pe Pămînt se bazează pe fotochimia energiei solare. Progresele în această direcție de cercetare sînt condiționate în mare parte de descifrarea mecanismului fotosintezei din natură. De aceea o serie din țările cele mai dezvoltate au abordat cu toată forța științifică tema de cercetare fundamentală, conversia fotochimică și stocarea de energie solară, fiind opțiunea cea mai importantă dar de durată mai lungă pentru rezolvarea necesarului de energie în viitor.

Este interesant de menționat că fondurile alocate pentru astfel de cercetări au crescut progresiv în ultimii 10 ani. Prof. Broda[2] de la Universitatea din Viena considera că ar putea fi prevenită disiparea de finanțe dacă sub egida Națiunilor Unite s-ar înființa un Institut Internațional de Putere Solară (ISPI) cu departamente amplasate în țări cu insolație puternică și în țări cu o infrastructură tehnico-științifică de prima clasă, în care să lucreze cei mai buni chimiști, fizicieni, biologi și ingineri din lume. IPSI ar urma să se ocupe de utilizarea fotochimică, fototermică și fotoelectrică a energiei solare.

Unirea forțelor a cît mai multor țări pentru dezvoltarea unor astfel de cercetări, spunea prof. Broda[3], ar fi și un factor important pentru pacea în lume. Dealtfel, reușita unui institut internațional de cercetare este deja demonstrată prin institutul de la Dubna (U.R.S.S.) și institutul CERN de la Geneva. Cooperarea internațională în această direcție ar putea scurta și timpul necesar rezolvării problemelor cercetate, deci și al aplicării lor practice menite să scoată omenirea mai repede din impasul crizei energetice cu care se confruntă.

[2] E. Broda, *Bul. Atom. Scient.*, **32**, 49 (1976).
[3] E. Broda, 24th Pugwash Conference on Science and World Affairs, Austria, 1974.

Scanned with OKEN Scanner

FOTOCHIMIA ŞI CONVERSIA FOTOCHIMICĂ A ENERGIEI SOLARE

I.1. Spectrul de distribuţie al radiaţiilor solare. Consideraţii generale

Iradierea solară medie, la incidenţă normală, dincolo de atmosfera Pămîntului, este de 1353 $W \cdot m^{-2}$, iar spectrul solar aproximează îndeaproape radiaţia corpului negru la 6 000 K. Distribuţia spectrală a luminii solare care ajunge pe Pămînt este modificată însă prin împrăştierea ei de către aerosoli, sau prin absorbţie de către diversele gaze din atmosferă. Extinderea [1] acestor efecte depinde în principal de raportul de masă de aer AM, care reprezintă raportul dintre drumul optic al luminii solare prin atmosferă şi drumul optic cînd soarele este la zenit. Astfel, un raport AM 0 reprezintă lumina solară extraterestră, AM 1 arată că soarele este la azimut, iar valoarea maximă a raportului, AM 25, se referă la apusul sau răsăritul soarelui.

Figura I—1 redă distribuţia energiei spectrului solar din care se vede că aria cea mai mare a curbei este situată în domeniul vizibil şi în infraroşu şi într-o mică măsură în ultravioletul apropiat (5%).

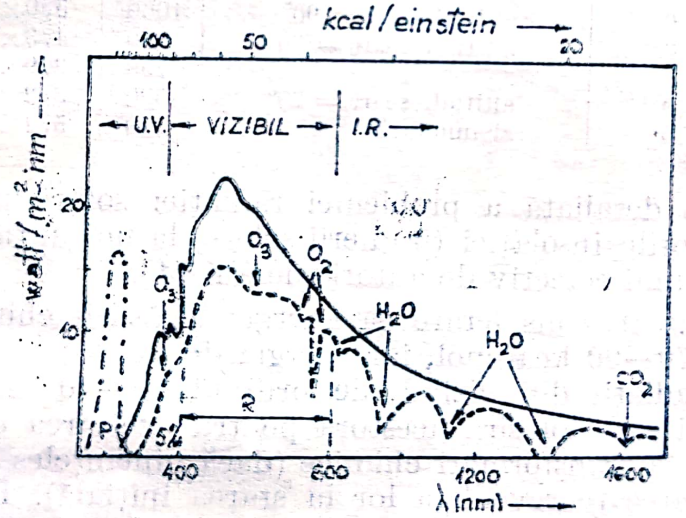


Fig. I—1. — Distribuţia de energie a spectrului solar: extraterestrial (—) şi pe Pămînt (— — —). Domeniul optim de absorbţie al reactantului R şi al fotoprodusului P (—·—·—·).

Cu cît este mai mare raportul AM cu atît va fi mai mare absorbţia în IR şi UV din atmosferă şi deci, cu atît mai mare va fi proporţia de radiaţii cu lungimi de undă din vizibil în lumina solară. Dăm, spre exemplificare, în tabelul I—1, distribuţia de energie în spectrul solar AM 2 (altitudinea soarelui = 30°).

Tabelul I—1

Distribuția energiei în spectrul solar care ajunge pe Pămînt AM 2 [2]

Domeniul spectral	Intervalul de		Iradierea solară	
	λ, nm	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	$W \cdot m^{-2}$	% total
UV	0— 315	∞—31 746	0	0
UV apropiat	315— 400	31 746—25 000	20	2,7
Albastru	400— 510	25 000—19 608	108,0	14,6
Verde/galben	510— 610	19 608—16 393	118,0	16,0
Roşu	610— 740	16 393—14 286	102,0	13,8
IR apropiat	740— 920	14 286—10 870	174,0	23,5
IR	920—1400	10 870— 7 143	160,0	21,6
	1400—∞	7 140— 0	58,0	7,8
		Total :	740,0	100,0

În tabelul I—2 sînt prezentate iradierile solare (la incidență normală), fluxul total de fotoni și energia medie a fotonilor pentru valori diferite ale raportului de masă de aer AM.

Tabelul I—2

Parametrii spectrului solar funcție de condițiile de absorbție [3]

Masa de aer, m	Apă precipitabilă	Condiții	Iradierea $W \cdot m^{-2}$	Flux de fotoni $s^{-1} \cdot m^{-2}$	Energia medie fotoni, eV
0	0	în afara atmosferei	1350	$5,8 \times 10^{21}$	1,48
1	0	altitud.soare = 90°	1060	$5,0 \times 10^{21}$	1,32
2	0	altitud. soare = 30°	880	$4,3 \times 10^{21}$	1,28
			750	$3,9 \times 10^{21}$	1,21
3	0	altitud. soare = 20°	590	$3,2 \times 10^{21}$	1,18
1	0	zi înnorată	120	$5,2 \times 10^{20}$	1,14

O tratare detaliată a problemei radiației solare în cadrul căreia sînt date și valorile insolației (iradierii solare) la noi în țară, este prezentată în cartea unui colectiv de autori români [4].

Dacă se ia în considerare că energia legăturii chimice (C—H sau C—C) este de 70—90 kcal/mol, iar energia de excitare a electronului din moleculă cu radiații din vizibil, de ordinul 40—70 kcal/mol, rezultă imediat posibilitatea folosirii acestora pentru excitarea electronilor, proces ce conduce la transformări chimice (dacă bineînțeles este împiedicată într-un mod oarecare revenirea lor la starea inițială). Radiațiile IR nu sînt utile în conversia fotochimică neavînd energie suficientă pentru excitarea electronilor, ci doar pentru vibrația și rotația moleculei. De aici rezultă că, dacă radiațiile din domeniul 400 nm (70 kcal/Einstein)—1000 nm (28 kcal/Einstein) sînt convertite în cuante de energii mai mici (spre ex. : 2 kcal corespund la 1 000 K), nu mai este posibil să se obțină cu ele transformări chimice, ci doar excitarea modurilor de vibrație și rotația moleculelor. Iată de ce *nu este de dorit degradarea cuantei în căldură înainte de a fi folosită energia ei ca atare.*

Într-adevăr, există două tipuri calitativ diferite privind căile de utilizare a energiei solare [5] : colectarea de căldură și colectarea de cuante,

Scanned with OKEN Scanner

prezentate schematic în figura I—2. Prima categorie se referă la o serie de posibilităţi naturale şi artificiale de folosire a căldurii degajate de radiaţiile solare. Astfel vîntul, energia apelor, energia rezultată de pe urma diferenţei de temperatură dintre pătura de suprafaţă şi cea de adîncime a oceanelor, maşinile termice construite, fac posibilă obţinerea de energie electrică. Toate acestea sînt metode termice în care cuanta de calitate superioară este degradată în cuantă termică sau unităţi de mărime termică.

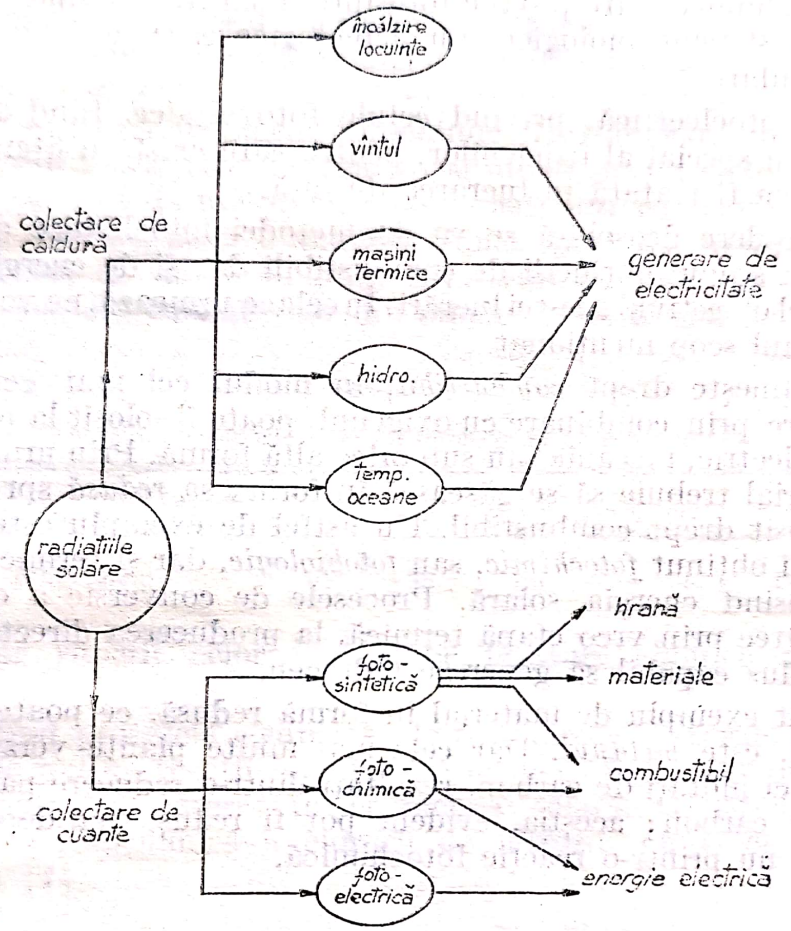


Fig. I—2. — Căile de colectare a energiei solare [5].

olectarea cuantelor de energie $h\nu$ ca atare, se poate face aşa cum arată figura I—2, prin cel puţin trei căi diferite:

1) *fotosintetică*, calea clasică de colectare a cuantelor solare, aşa cum o realizează plantele verzi din natură, convertindu-le în principal în hrană sau materiale ca celuloza, sub forma lemnului şi a fibrelor şi doar într-o mică măsură sub formă de combustibil. În ultima vreme au fost iniţiate cercetări în direcţia folosirii proceselor de fotosinteză pentru producerea numai de combustibil;

2) *fotoelectrică*, cale folosită cu succes pentru conversia energiei cuantelor în tensiune şi curent, de exemplu cu ajutorul dispozitivelor fotovoltaice;

3) *fotochimică*, importantă în primul rînd pentru prepararea de combustibili, înţelegînd prin aceasta orice fotoprodus stabil din punct de vedere cinetic ce poate fi stocat sub această formă, transportat şi convertit în alte specii chimice, cu degajare de energie. Bineînţeles, calea fotochimică mai poate fi folosită şi pentru a produce curent electric cu ajutorul

Scanned with OKEN Scanner

pilelor fotogalvanice. Reacțiile fotochimice pot fi utilizate de asemenea și pentru a obține căldură. Dar metodele fotochimice sînt în general potrivite pentru producerea de combustibil [5, 6].

Întrucît fotosinteza din Natură oferă cel mai perfect exemplu de conversie fotochimică a energiei solare în energie chimică, capitolul III va fi consacrat în întregime primei metode. Ea servește ca model pentru studii similare *in vitro* menite să elucideze mecanismul proceselor fotofizice și fotochimice, care produc fotosinteza naturală, avînd ca ultim scop găsirea unor sisteme biologice sau nebiologice care să funcționeze după principii similare.

Calea fotoelectrică, privind celule fotovoltaice, fiind domeniul de preocupare în special al fizicienilor, pentru care există o literatură foarte bogată, nu va fi tratată în lucrarea de față.

O extindere deosebită se va da metodei fotochimice de conversie a energiei în scopul obținerii de combustibili dar și de energie electrică, fiind de altfel obiectivul acestei lucrări. În cele ce urmează, ne vom referi mai întîi la primul scop menționat.

Se definește drept *combustibil*, în modul cel mai general, orice material care prin combinare cu oxigenul, poate fi folosit la producere de lucru util, electric, mecanic sau sub orice altă formă. Prin urmare, un astfel de material trebuie să se găsească în forma sa *redusă* spre a putea fi ulterior folosit drept combustibil. Un astfel de exemplu este *hidrogenul*, care poate fi obținut *fotochimic*, sau *fotobiologic*, dar și termic, fiecare din acestea folosind energia solară. Procesele de conversie a cuantelor de lumină nu trec prin vreo etapă termică, la producerea directă de H_2 sau a unui produs capabil să genereze hidrogen.

Un alt exemplu de material în formă redusă, ce poate servi drept combustibil, este *metanul*. Dar cele mai multe plante verzi nu produc direct CH_4 ci hidrați de carbon, rezultați dintr-o reducere parțială a dioxidului de carbon; aceștia, evident pot fi reduși mai departe pînă la metan, dar nu printr-o reacție fotochimică.

I.2. Aspecte cantitative ale reacțiilor fotochimice

Studiul sistemelor de conversie fotochimică și stocare de energie solară necesită cunoașterea unor elemente specifice domeniului fotochimiei, cum sînt legile care guvernează reacțiile fotochimice, cinetica formală și mecanismele de bază ale acestor reacții etc. În cele ce urmează se va prezenta un minimum de elemente de fotochimie, în strînsă legătură cu problemele de conversie fotochimică a energiei solare, dar cercetarea unor astfel de probleme reclamă cunoștințe temeinice de fotochimie.

I.2.1. Legile fotochimiei

Legea calitativă enunțată separat de Grothus (1817) și Draper (1843) formulată: *sînt eficiente fotochimic doar radiațiile ce aparțin spectrului de absorbție al unei substanțe date*, necesită două precizări:

a) această lege reprezintă o condiție necesară dar nu și suficientă pentru producerea unei reacții fotochimice. Astfel, clase întregi de colo-

ranți organici sînt practic insensibili la iluminare deși absorb puternic radiațiile respective. În cadrul conversiei fotochimice și stocării de energie solară interesează deopotrivă atît sistemele puternic fotosensibile (cap. II) cît și cele care deși absorb radiația solară nu suferă transformări fotochimice (cap. VII). În general însă se spune că orice substanță, în urma absorbției de lumină suferă transformări fotofizice și fotochimice, unele dintre acestea din urmă fiind imperceptibile datorită eficienței mici a iradierii și limitelor procedeurilor analitice folosite pînă în prezent;

b) domeniul spectral specific reacțiilor fotochimice curente, 100 nm $\leqslant \lambda \leqslant$ 800 nm prezintă o bună acoperire cu spectrul iluminării solare 330 nm $\leqslant \lambda \leqslant$ 2 000 nm (fig. I—1). Domeniul spectral 800 nm $\leqslant \lambda \leqslant$ $\leqslant$ 2 000 nm este însă ineficient fotochimic. Într-adevăr, fiind concepută ca o rupere sau rearanjare de legături și atomi prin aportul energetic al radiațiilor absorbite de moleculă, este de așteptat ca aceste transformări să nu se mai producă peste o anumită limită spectrală. Astfel, cum energia transportată de un foton-gram (Einstein) depinde de lungimea de undă a acestuia, așa cum se vede din tabelul I—3, pragul de 36 kcal/mol

Tabelul I—3

Energiile transportate de un foton-gram de radiație (E)

λ(nm)	200	300	400	500	600	700	800
E(kcal/mol)	143	95	72	57	48	41	36

corespunzător ruperii celor mai slabe legături chimice se atinge la $\lambda = 800$ nm.

Exceptînd procesele complexe ale fotosintezei naturale și ale vederii, se cunosc puține reacții fotochimice cu efect de prag către $\lambda = 700$ nm și încă mai puține de interes în energetica solară. O astfel de reacție este disocierea fotochimică a clorurii de nitrozil, cu efect de prag la $\lambda = 650$ nm [7]:

$$2NOCl \xrightleftharpoons{h\nu} 2NO + Cl_2 \qquad (I-2,1)$$

Un punct de vedere util îl reprezintă extinderea conceptului de reacție fotochimică pentru procesul de fotoionizare la iradierea joncțiunilor semiconductor-semiconductor sau semiconductor-electrolit [8]. Perechile de purtători de sarcină generate prin fotoionizare — electronii și golurile pozitive — se comportă ca specii puternic reducătoare respectiv oxidante, implicîndu-se în reacții de interes energetic cum sînt cele care au loc în sistemele de fotoelectroliză a apei [9, 10]. Pentru procesul de fotoionizare a semiconductorilor, lungimea de undă de prag este deplasată către valori mari, peste limita de 800 nm caracteristică reacțiilor fotochimice propriu-zise. Această extindere a conceptului de reacție fotochimică nu este arbitrară deoarece electronii și găurile pozitive produse prin fotoionizare nu diferă decît ca mobilitate și eventual potențial oxidoreducător de speciile reactive obținute prin fotoliză — ioni și radicali —. În plus, includerea fotoionizării semiconductorilor în domeniul fotochimiei permite asocierea și clasificarea mai rațională a unor variate modalități de conversie a energiei solare.

Scanned with OKEN Scanner

Legea calitativă a fotochimiei este de fapt un corolar al ansamblului restricțiilor mecano-cuantice ce guvernează absorbția luminii [11, 12], cu implicații importante asupra mecanismelor de reacții fotochimice [13, 14]. În orice caz, în urma absorbției radiațiilor de către molecule are loc popularea stărilor electronice excitate, stări care constituie principalii precursori ai reacțiilor fotochimice. Sînt necesare unele precizări în legătură cu noțiunea de *stare electronică excitată* a moleculelor oricărei substanțe. Astfel, putem avea de-a face cu așa-numitele *stări spectroscopice*, care se referă la starea particulară energetică a unei molecule individuale, descrisă în mod obișnuit de termenii numerelor cuantice. În urma absorbției de fotoni, un număr mare de molecule din substanța absorbantă trec în stările spectroscopic excitate pe diverse nivele de vibrație-rotație, în conformitate cu principiul de tranziție Franck-Condon, cu o distribuție pe diversele nivele de vibrație-rotație net diferită de cea corespunzătoare echilibrului termic, constituind așa-numita *stare Franck-Condon*. Ea este caracterizată printr-o viață foarte scurtă, de ordinul cîtorva zeci de perioade vibraționale, 10^{-11}—10^{-12} s, și nu este o stare termodinamică. Datorită acestei vieți foarte mici, rareori poate constitui precursorul unei reacții fotochimice deoarece extrem de puține procese chimice de dezactivare pot competiționa cu relaxarea vibrațională; din punctul de vedere al conversiei fotochimice de energie, starea Franck-Condon este deosebit de interesantă întrucît ar utiliza practic integral energia cuantelor absorbite. În mod obișnuit însă moleculele excitate electronic și „fierbinți" termalizează vibrațional prin emisie de fononi în mediu încît stările Franck-Condon se transformă ultrarapid în așa-numitele stări Thexi (*th*ermal *e*quilibrated *x*citated states). Un număr mare de molecule în stări spectroscopice electronic excitate ajung în stări Thexi caracterizate de o distribuție după nivelele de vibrație-rotație ce ascultă de o lege de tip Boltzmann, deci sînt stări termodinamice. Ele au o geometrie și o energie bine determinate, li se poate atribui o entropie și o entalpie liberă avînd toate caracteristicile unor specii chimice definite. Dintre proprietățile stărilor Thexi care le fac precursorii cei mai probabili ai reacțiilor fotochimice sînt: surplusul de energie în raport cu moleculele din starea fundamentală, geometriile distorsionate radial și Jahn-Teller [15 a, b] în raport cu cele fundamentale și duratele de viață convenabile 10^{-8}—10^{-9} s sau chiar mai mari care permit multor procese chimice să competiționeze cu procesele fotofizice de dezactivare ca emisia de fluorescență sau fosforescență, interconversia (IC) și încrucișarea de stări (intersystem crossing) (ISC). O stare Thexi dată are o durată de viață cu atît mai mare cu cît energia moleculelor aflate în această stare este mai apropiată de a stării fundamentale și dacă multiplicitatea stării spectroscopice ce corespunde stării Thexi considerate diferă de cea a stării fundamentale (interdicția de spin). Din punctul de vedere al conversiei fotochimice de energie, procesele care au precursori stări Thexi cu durată de viață mare, sînt mai puțin avantajoase deoarece ele implică obligatoriu pierderea unei fracțiuni importante din energia fotonilor absorbiți inițial și în consecință o micșorare a eficienței energetice globale a conversiei. Pe de altă parte, stările Thexi conferă avantajul selectării unei anume căi de reacție în speță cea dorită în procesul de conversie, datorită geometriei lor distorsionate în raport cu cea a stării fundamentale. Deși aprecierile asupra geometriei stărilor Thexi sînt deocamdată prea puțin susținute de date experimentale certe, în unele cazuri ele sînt sufi-

Scanned with OKEN Scanner

cient de sigure. Astfel, la complecşii cu geometrie plan-pătratică de Pt(II) sau Ni(II) se obţin prin iradieri convenabile stări Thexi de geometrie tetraedrică [15, 16], favorizînd reacţiile de fotoizomerizare. După opinia lui Adamson [15 b], chiar şi starea de tranziţie din cinetica reacţiilor pur termice este o stare Thexi într-un anume sens, deoarece i se atribuie valori determinate ale mărimilor termodinamice, cum este de exemplu energia liberă. Acest mod de punere al problemei, deşi atacabil, are avantajul de a permite o tratare unitară a fenomenelor de fotocromism şi chemiluminescenţă, fenomene cu implicaţii profunde în examinarea sistemelor de conversie fotochimică şi stocare de energie solară. Dar stările Thexi nu sînt singurii precursori ai unei reacţii fotochimice. În anumite situaţii, absorbţia luminii conduce direct la fragmentarea moleculelor fotosensibile sau indirect prin predisociere care necesită existenţa unei stări spectroscopice de tip repulsiv. Astfel, fotodisocierea I_2 în fază de vapori sub acţiunea radiaţiilor cu $\lambda < 499$ nm decurge direct [17, 18]:

$$I_2(^1\Sigma_g^+) \xrightarrow{h\nu} I(^2P_{1/2}) + I(^2P_{3/2}) \qquad (I-2,2)$$

În alte situaţii, interesante pentru conversia fotochimică a energiei, absorbţia fotonilor de energii convenabile corespunde de regulă benzilor cu transfer de sarcină către solvent (CTTS), producînd fotoionizări şi apariţia electronilor hidrataţi cu un înalt potenţial reducător [15c, 19]:

$$I^-_{aq} \xrightarrow{h\nu} I^{\cdot} + e^-_{aq} \qquad (I-2,3)$$

Este deci important de reţinut că selectivitatea activării fotochimice permite ca prin absorbţia unor radiaţii de frecvenţe convenabile, să producă procesele corespunzătoare obţinerii directe de specii chimice cu o puternică capacitate de stocare energetică, spre deosebire de cazul „degradării termice a cuantelor" care comportă de obicei cicluri termice simple sau mixte [20, 21].

Legea cantitativă a fotochimiei este legea echivalenţei fotochimice formulată de Stark şi Einstein [22, 23], acceptată astăzi ca un postulat enunţat astfel: *actul de absorbţie al luminii este monofotonic*. Se va indica la momentul potrivit faptul că există procese fotofizice şi fotochimice pentru care acest postulat nu mai este valabil.

Să examinăm mai detaliat o reacţie fotochimică oarecare. Există două moduri de a o aborda:

a) reacţia fotochimică se consideră a avea loc între reactanţii substanţă şi reactantul lumină. De aci derivă cinetica formală a acestui tip de reacţii, servind în exclusivitate la determinarea randamentelor cuantice de reacţie.

b) reacţia fotochimică este considerată ca un proces spectroscopic, ca oricare dintre procesele fotofizice de stingere (dezactivare) a stărilor Thexi: emisia de luminescenţă, conversia internă (IC), încrucişarea de stări (ISC), transferul de energie (ET) de rezonanţă sau coliziune. Singura diferenţă faţă de procesele fotofizice constă în aceea că stingerea chimică (reacţia fotochimică) nu reface starea fundamentală a moleculei absorbante ci generează specii chimice foarte reactive: izomeri de viaţă scurtă, radicali liberi etc. Aceasta ar constitui de fapt reacţia fotochimică propriu-zisă sau *reacţia de lumină*. Speciile reactive astfel generate se anga-

jează rapid în reacţii termice denumite *reacţii de întuneric*. Aşadar reacţia fotochimică globală trebuie concepută ca o suprapunere în timp a *proceselor de lumină* şi a celor *de întuneric*.

Ansamblul modalităţilor fotofizice sau fotochimice de „stingere" a stărilor Thexi, constituie setul de „procese primare" asociate unei reacţii fotochimice date. Definind *randamentul cuantic* sau *eficienţa cuantică* a unui proces primar i :

$$\varphi_i = \frac{\left(-\frac{dc^*}{dt}\right)_i}{I_a} \qquad (I-2,4)$$

c^* fiind concentraţia staţionară a stării Thexi populată în urma absorbţiei iar I_a *intensitatea luminii absorbite* pentru producerea stării Thexi ($M \cdot s^{-1}$), la rîndul ei definită ca :

$$I_a = \frac{\overline{\Phi}_a}{V} \qquad (I-2,5)$$

unde $\overline{\Phi}_a$ este fluxul mediu de energie radiantă absorbit ($E \cdot s^{-1}$), V volumul iradiat (l), legea echivalenţei fotochimice se poate scrie :

$$\sum_i \varphi_i = 1 \qquad (I-2,6)$$

Merită să fie menţionate două aspecte legate de aceste relaţii :

a) modul de definire a intensităţii luminii absorbite este specific cineticii reacţiilor fotochimice, pentru ca dimensiunile şi unităţile de măsură ($M \cdot s^{-1}$) ale intensităţii luminoase absorbite şi ale vitezei de reacţie să fie aceleaşi. Din acest punct de vedere *intensitatea luminoasă* este o densitate volumică medie de energie luminoasă raportată la unitatea de timp, energia fiind exprimată în fotoni-gram (Einsteini).

b) Relaţiile (I—2,4) şi (I—2,5) sînt corecte numai în măsura în care sistemul fotochimic căruia i se aplică aproximează suficient de bine cerinţele unei reacţii fotochimice omogene : absorbţie slabă sau medie a radiaţiilor excitatoare, volum de iradiere aproape egal cu volumul sistemului şi o bună omogenizare a sistemului. În cazul în care reacţia fotochimică are loc în medii foarte vîscoase, în sticle rigide la temperaturi joase sau în monocristale, este necesară definirea corespondentelor locale ale ecuaţiilor menţionate mai sus iar tratarea cinetică se complică substanţial [24, 25]. Valabilitatea relaţiei (I—2,6) rămîne însă nealterată.

Există însă procese fotofizice şi fotochimice care nu respectă legea echivalenţei fotochimice în forma în care se referă exclusiv la actul absorbţiei. Astfel de procese se produc la iradierea intensă a unor hidrocarburi aromatice polinucleare, a unor compuşi heterocicli, sau a unor amine aromatice înglobate în matrici solide şi de obicei la temperaturi scăzute [26—28]. În astfel de condiţii obţinerea stărilor spectroscopice responsabile de efectele observabile experimental necesită absorbţia succesivă (tandem) a doi fotoni, în contradicţie cu legea echivalenţei fotochimice. Este însă numai o contradicţie aparentă deoarece absorbţiile bifotonice tandem necesită existenţa unei stări Thexi intermediară energetic stării

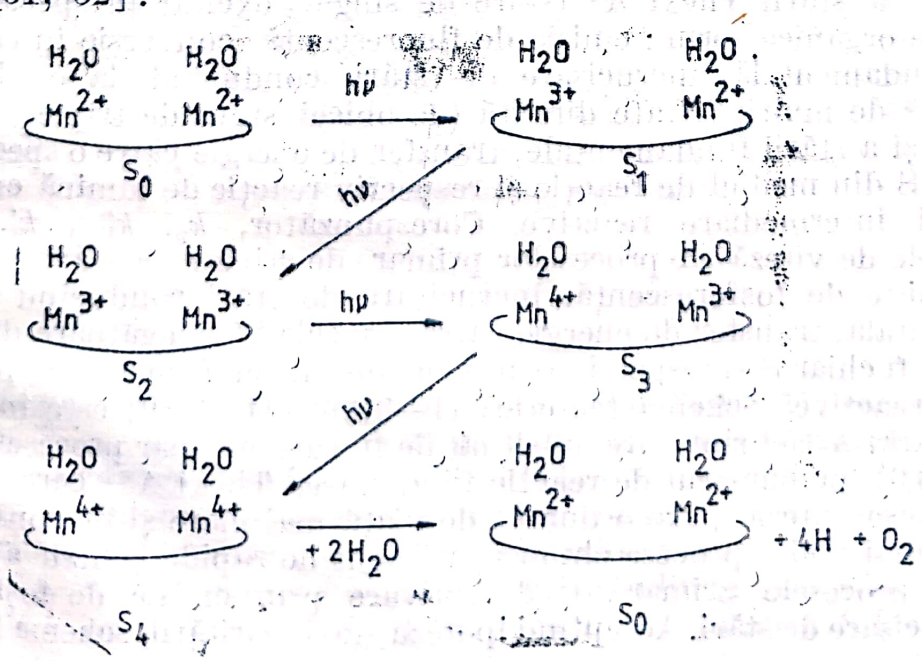
Scanned with OKEN Scanner

fundamentale și stării Thexi ultime care este precursorul propriu-zis al reacției fotochimice observate. Condițiile speciale de producere a unui astfel de fenomen, cum sînt temperaturile joase și intensitățile luminoase mari, își au rațiunea în cerința populării substanțiale a stării Thexi intermediare. Energiile transportate de cei doi fotoni pot fi identice sau distincte dar strict potrivite acoperirii distanțelor energetice dintre cele trei stări implicate de absorbția bifotonică. Există însă și procese, în principal fotofizice, cum ar fi fluorescența bifotonică propriu-zisă sau străpungerea multifotonică a dielectricilor, produse de radiația intensă și coerentă de laser, care violează ambele legi ale fotochimiei. Energiile celor doi sau mai mulți fotoni implicați în absorbție se compun fără a mai necesita stări Thexi intermediare între starea fundamentală și starea Thexi responsabilă de efectele observate. Astfel de procese fac obiectul de studiu al opticii neliniare [29] și incidența lor în fotochimie este limitată de utilizarea radiațiilor produse de laseri în inițierea unei varietăți mai largi de reacții fotochimice. Indiferent dacă absorbția bi- sau multifotonică este propriu-zisă sau de tip tandem, viteza v a efectului global observat (emisie de luminescență, reacție fotochimică etc.) ascultă de o lege de forma :

$$v = k I_a^n \qquad (I-2,7)$$

unde k este o constantă de proporționalitate iar exponentul n are valoarea 2 sau mai mare decît 2.

Examinarea detaliată a proceselor de fotosinteză clorofiliană aduce în actualitate posibilitatea ca absorbțiile tandem să joace un rol cheie în economia energetică a plantelor în special în compartimentul proceselor cu eliberare de O_2 din apă. Deoarece planta verde utilizează curent radiații plasate în regiunea roșie a spectrului, 600 nm $\leqslant \lambda \leqslant$ 750 nm, în care apa nu absoarbe iar energia fotonilor corespunzători este prea mică pentru disocierea apei, s-a estimat că se absorb tandem pînă la 4 fotoni pentru a se asigura funcționarea compartimentului reacțiilor de obținere a O_2. Rolul stărilor Thexi intermediare este preluat probabil de diferitele stări de oxidare ale unei combinații complexe de Mn cu liganzi organici și apă [30]. A fost astfel imaginată următoarea secvență probabilă de reacții [31, 32] :



(I—2,8)

I.3. Cinetica proceselor fotochimice

După cum s-a afirmat mai înainte, reacțiile fotochimice comportă un ansamblu relativ complex de „procese primare" dintre care unele sînt reacții de lumină, urmate de suita reacțiilor de întuneric care conduc la produșii finali de reacție. De aceea este utilă examinarea cineticii proceselor primare și corelarea rezultatelor acestui examen cu cinetica globală a reacției fotochimice studiate în vederea stabilirii mecanismului acesteia.

I.3.1. Cinetica proceselor primare

Pentru înțelegerea problemelor legate de cinetica proceselor primare, putem pleca de la următoarea secvență de procese [13, 14, 33a]:

$$A \xrightarrow[i_a]{h\nu} \tilde{A}^* \text{ (Franck - Condon)} \longrightarrow A^* \text{ (Thexi)} \qquad \text{(I—3,1)}$$

$$A^* \xrightarrow{k_f} A + h\nu' \qquad \text{(I—3,2)}$$

$$A^* \xrightarrow{k_{IC}} A \qquad \text{(I—3,3)}$$

$$A^* \xrightarrow{k_{ISC}} A^{**} \text{ (Thexi)} \qquad \text{(I—3,4)}$$

$$A^* + S \xrightarrow{k_t} A + S^* \qquad \text{(I—3,5)}$$

$$A^* \xrightarrow{k_r} \text{produși reactivi} \qquad \text{(I—3,6)}$$

$$A^{**} \xrightarrow{k_p} A + h\nu'' \qquad \text{(I—3,7)}$$

$$A^{**} \xrightarrow{k'_{ISC}} A \qquad \text{(I—3,8)}$$

$$A^{**} + S' \xrightarrow{k'_t} A + S'^* \qquad \text{(I—3,9)}$$

$$A^{**} \xrightarrow{k'_r} \text{produși reactivi} \qquad \text{(I—3,10)}$$

k_f, k_{IC}, k_{ISC}, k_t, k_r sînt constantele de viteză ale proceselor primare de „stingere" a stării Thexi A* (stare de singlet excitat în special pentru moleculele organice) prin: emisie de fluorescență, conversie internă către starea fundamentală, încrucișare de stări conducînd la o altă stare Thexi A** de multiplicitate diferită (de obicei stare de triplet) de cea a stării A* și a stării fundamentale, transfer de energie către o specie „stingătoare" S din mediul de reacție și respectiv reacție de lumină cu formare de specii intermediare reactive. Corespunzător, k_p, k'_{ISC}, k'_t, k'_r sînt constantele de viteză ale proceselor primare de stingere a stării Thexi A** prin: emisie de fosforescență, încrucișare de stări conducînd la starea fundamentală, transfer de energie către o specie S' stingătoare din mediu, S' putînd fi chiar S și respectiv reacție de lumină cu formare de specii intermediare reactive. Schema teoretică (I—3,1) — (I—3,10) este în realitate simplificată. Astfel sînt curente situațiile în care nu apar procesele (I—3,5) sau (I—3,6), precursorul de reacție fiind starea Thexi A** care, în lumina celor expuse anterior, are o durată de viață mai mare și în consecință se pot găsi mai multe procese chimice suficient de rapide pentru a competiționa cu procesele primare de dezactivare prin emisie de fosforescență sau încrucișare de stări. Acceptînd ipoteza staționarității, schema (I—3,1) —

Scanned with OKEN Scanner

(I—3,10) conduce la următoarele expresii pentru randamentele cuantice ale proceselor primare :

$$\varphi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_t[S] + k_r} \qquad (I-3,11)$$

$$\varphi_{ISC} = \frac{k_{ISC}}{k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_t[S] + k_r} \qquad (I-3,12)$$

$$\varphi_t = \frac{k_t[S]}{k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_t[S] + k_r} \qquad (I-3,13)$$

$$\varphi_r = \frac{k_r}{k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_t[S] + k_r} \qquad (I-3,14)$$

$$\varphi_p = \frac{\varphi_{ISC} k_p}{k_p + k'_{ISC} + k'_t[S'] + k'_r} \qquad (I-3,15)$$

$$\varphi_{t'} = \frac{\varphi_{ISC} k'_t[S']}{k_p + k'_{ISC} + k'_t[S'] + k'_r} \qquad (I-3,16)$$

$$\varphi_{r'} = \frac{\varphi_{ISC} k'_r}{k_p + k'_{ISC} + k'_t[S'] + k'_r} \qquad (I-3,17)$$

Prin analogie cu cinetica proceselor termice se introduc următoarele mărimi :

$$\tau_{A^*} = \frac{1}{k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_t[S] + k_r} \qquad (I-3,18)$$

$$\tau_{i,A^*} = \frac{1}{k_i} \qquad (I-3,19)$$

$$\tau_{A^{**}} = \frac{1}{k_p + k'_{ISC} + k'_t[S'] + k'_r} \qquad (I-3,20)$$

$$\tau_{j,A^{**}} = \frac{1}{k'_j} \qquad (I-3,21)$$

τ_{A^*} și $\tau_{A^{**}}$ sînt *duratele de viață reale* ale stărilor Thexi A*, respectiv A**, iar τ_{i,A^*} și $\tau_{j,A^{**}}$ sînt *duratele de viață naturale* inerente proceselor i, respectiv j ale aceloraşi stări Thexi. Relațiile (I—3,11)—(I—3,21) leagă între ele mărimi de interes mecanistic, cum sînt constantele de viteză ale proceselor primare, de mărimi accesibile tehnicilor experimentale convenționale (φ_f, φ_p, φ_r, $\varphi_{r'}$), sau tehnicilor proprii studiului reacțiilor rapide și ultrarapide (τ_{A^*}, $\tau_{A^{**}}$, τ_{ISC}) [29, 34, 35], cum este fotoliza fulger clasică,

sau fotoliza cu laser, a căror rezoluție de timp este 10^{-6}s — 10^{-9}s sau chiar mai coborîtă.

De mare utilitate în studiul reacțiilor fotosensibilizate, cum este de exemplu, obținerea H_2 prin disocierea fotoasistată a apei, sînt relațiile de stingere de tip Stern-Volmer, care rezultă printr-un calcul simplu din relațiile (I—3,11) și (I—3,15) [36]:

$$\frac{\varphi_f^0}{\varphi_f} = 1 + k_i \tau_f^0 [S] \qquad (I—3,22)$$

$$\frac{\varphi_p^0}{\varphi_p} = 1 + k_i' \tau_p^0 [S'] \qquad (I—3,23)$$

În aceste relații φ_f^0, φ_p^0, φ_f, φ_p sînt randamentele cuantice de emisie de fluorescență sau fosforescență în lipsa (indicele „0"), respectiv în prezența stingătorului, iar τ_f^0 și τ_p^0 sînt duratele de viață reale a stărilor Thexi A* și A** în lipsa stingătorului. Relațiile permit evaluarea constantelor de viteză ale transferului de energie de la stările Thexi la speciile acceptoare de energie și, în anumite situații, diagnosticarea tipului de transfer (de rezonanță sau de schimb).

I.3.2. Cinetica proceselor fotochimice globale

Spre deosebire de cinetica proceselor primare, procesele fotochimice globale sînt adesea caracterizate de ecuații cinetice foarte complicate chiar dacă mecanismul lor este simplu. Aceasta se datorește condițiilor particulare de absorbție a radiațiilor excitatoare. Să considerăm procesul fotochimic global ireversibil:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_n A_n \xrightarrow{h\nu} \nu_1' B_1 + \nu_2' B_2 + \ldots + \nu_m' B_m \qquad (I—3,24)$$

pentru a defini *randamentul cuantic de reacție aparent*, $\varphi_{a,i}$, și *randamentul cuantic de reacție real*, $\varphi_{r,i}$, ambele în raport cu reactantul A_i:

$$\varphi_{a,i} = \frac{\left|\frac{dc_{A_i}}{dt}\right|}{I_a} \qquad (I—3,25)$$

$$\varphi_{r,i} = \frac{\left|\frac{dc_{A_i}}{dt}\right|}{I_{a,i}} \qquad (I—3,26)$$

I_a este intensitatea luminoasă absorbită de întregul sistem de reacție iar $I_{a,i}$ cea absorbită exclusiv de reactantul A_i. În condițiile respectării legii

Scanned with OKEN Scanner

Lambert-Beer, $I_{a,i}$ este dată de următoarea relaţie valabilă pentru radiaţii monocromatice [3]:

$$I_{a,i} = \frac{\varepsilon_{A_i} c_{A_i}}{\sum_i \varepsilon_{A_i} c_{A_i}} I_a \qquad \text{(I—3,27)}$$

iar ecuaţia de viteză pentru componentul A_i rezultă din ecuaţiile (I—3,26) şi (I—3,27) [33, 34, 38]:

$$-\frac{dc_{A_i}}{dt} = \varphi_{r,i} \frac{\varepsilon_{A_i} c_{A_i}}{\sum_i \varepsilon_{A_i} c_{A_i}} I_0\{1 - \exp[-2{,}303 \sum_i \varepsilon_{A_i} c_{A_i} l]\} \qquad \text{(I—3,28)}$$

în care ε_{A_i} este absorbtivitatea molară a componentului A_i ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$) pentru radiaţia excitatoare de intensitate incidentă I_0($M \cdot s^{-1}$) iar l(cm) este parcursul radiaţiei prin sistemul fotochimic. Aceste ecuaţii permit obţinerea unor valori corecte pentru randamentele cuantice reale de reacţie care sînt folosite la stabilirea mecanismelor reacţiilor fotochimice [39—41]. În anumite situaţii au fost găsite particularizări sau rezolvări ingenioase pentru sisteme fotochimice reale [42, 43].

Un caz interesant pentru sistemele de conversie fotochimică a energiei solare, avînd funcţionare ciclică, îl reprezintă reacţiile *fotochimice reversibile* cunoscute sub denumirea *fotocromice*, despre care există o bogată literatură [33, 44—49].

Să considerăm un exemplu simplu pentru a stabili cinetica formală a reacţiilor fotocromice:

$$B \underset{h\nu,\ T}{\overset{h\nu,\ T}{\rightleftharpoons}} B' \qquad \text{(I—3,29)}$$

Sistemul prezentat este caracterizat de un ansamblu de reacţii opuse fotochimice şi termice şi este cunoscut sub denumirea de *sistem dublu fotocromic*. Dacă B trece în B′ atît fotochimic, cît şi termic, dar B′ nu trece în B decît termic, sistemul este denumit *simplu fotocromic* şi este în principiu cel mai interesant pentru conversia de energie solară. Pînă recent nu a fost abordată decît sporadic cinetica formală a unor astfel de reacţii fotocromice, în special pentru cazul în care interesau fotoizomerizările pure [50, 51]. Adamson [15b] şi Gauglitz [52] propun pentru sistemul dublu fotocromic (I—3,29) o abordare mai accesibilă în care ecuaţia de viteză se poate scrie:

$$\frac{dc_B}{dt} = -\frac{I_B \varphi_B c_B}{c_B} - k_B c_B + \frac{I_{B'} \varphi_{B'} c_{B'}}{c_{B'}} + k_{B'} c_{B'} \qquad \text{(I—3,30)}$$

în care k_B şi $k_{B'}$ sînt constantele de viteză presupuse de ordinul 1 ale reacţiilor pur termice, asociate sistemului dublu fotocromic, iar I_B şi $I_{B'}$ sînt intensităţile luminoase absorbite exclusiv de speciile B şi B′:

$$I_B = I_0[1 - \exp(-2{,}303\ A)]\frac{\varepsilon_B c_B l}{A} \qquad \text{(I—3,31)}$$

$$I_{B'} = I_0[1 - \exp(-2{,}303\ A)]\frac{\varepsilon_{B'} c_{B'} l}{A} \qquad \text{(I—3,32)}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde A este absorbanța totală a sistemului de reacție pentru lungimea de undă λ a radiației excitatoare:

$$A = (\varepsilon_B c_B + \varepsilon_{B'} c_{B'}) l \qquad (I-3,33)$$

Adoptînd notația:

$$k_i^I = \frac{I_i \varphi_i}{c_i} \qquad (I-3,34)$$

relația (I—3,30) devine:

$$\frac{dc_B}{dt} = -(k_B^I + k_B) c_B + (k_{B'}^I + k_{B'}) c_{B'} \qquad (I-3,35)$$

Această ecuație de viteză poate fi ușor integrată în măsura în care se aleg condițiile experimentale pentru care k_A^I și k_B^I sînt constante și corespund unor cinetici fotochimice globale de ordinul 1. Independent de această particularizare, la fotostaționaritate viteza de reacție în raport cu componentul B se anulează și rezultă o pseudoconstantă de echilibru, K^S, definită astfel:

$$K^S = \left(\frac{c_{B'}}{c_B}\right)_\infty = \frac{k_B^I + k_B}{k_{B'}^I + k_{B'}} = \frac{k_B^S}{k_{B'}^S} \qquad (I-3,36)$$

La fotostaționaritate k_B^I și $k_{B'}^I$ sînt întotdeauna constante, deoarece absorbanța A a sistemului nu se mai modifică. Dacă reacțiile pur termice lipsesc, ecuația (I—3,36) devine:

$$K^I = \frac{\varepsilon_B \varphi_B}{\varepsilon_{B'} \varphi_{B'}} = \left(\frac{c_{B'}}{c_B}\right)_\infty \qquad (I-3,37)$$

Pentru situația cu totul particulară a absorbției slabe ($A \leqslant 0,02$) și pentru $c_{B'}^0 = 0$, k_B^I și $k_{B'}^I$, rămîn constante și pe parcursul reacției, pînă la atingerea fotostaționarității, iar integrarea ecuației (I—3,35) conduce la relația finală:

$$\frac{c_B}{c_B^0} = \frac{1}{1+K^S} + \frac{K^S}{1+K^S} \exp\left[-(k_B^S + k_{B'}^S)\, t\right] \qquad (I-3,38)$$

Plecînd de la premise similare celor expuse mai înainte, s-a elaborat un mod de tratare cantitativă a sistemelor dublu fotocromice și pentru absorbții medii, mod de tratare care a fost utilizat în analiza unui sistem model de conversie de energie luminoasă în energie chimică, bazat pe fotoizomerizarea *cis-trans* a $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K$ în soluții apoase. Metoda propusă permite determinarea simultană a lui φ_B, $\varphi_{B'}$ și $(k_B + k_{B'})$ [53].

I.4. Conversia fotochimică și stocarea

Trebuie precizate încă de la început care sînt condițiile pe care trebuie să le îndeplinească o reacție fotochimică utilă sub aspectul conversiei de energie solară și stocării ei sub formă de combustibil.

Scanned with OKEN Scanner

În acest scop vor fi prezentate succint proprietăţile pe care le capătă o moleculă excitată electronic în urma absorbţiei de lumină, comparativ cu ale moleculei respective în starea sa fundamentală. Figura I—3 arată sugestiv aceste diferenţe de comportare [34]. Din diagramă rezultă că o moleculă în stare excitată devine un reducător mai puternic decît în starea sa fundamentală deoarece electronul excitat avînd energie mai mare poate fi cedat cu uşurinţă, deci posedă un potenţial de ionizare IP mai coborît. Totodată ea capătă şi un caracter oxidant pronunţat datorită găurii fotogenerate în orbitala de energie joasă, prin tranziţia electronului excitat,

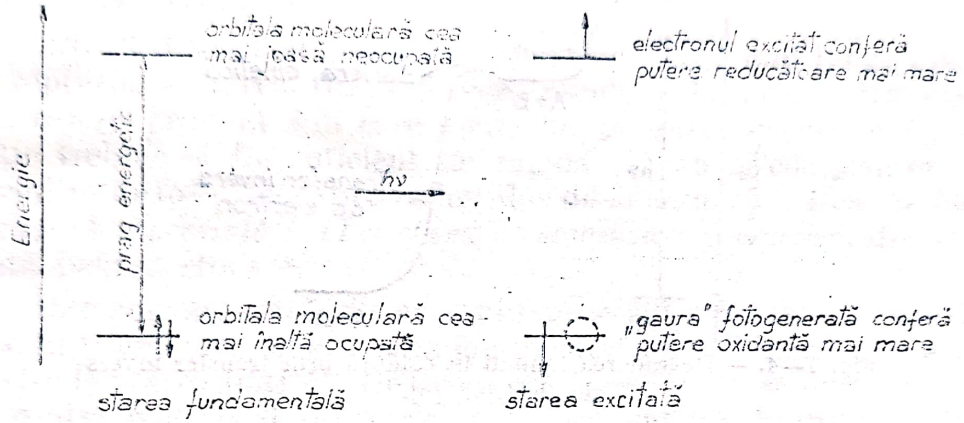


Fig. I—3. — Stările excitate, reducători respectiv oxidanţi mai puternici decît starea fundamentală [6].

încît afinitatea ei de electron EA este crescută. Modul în care se manifestă o astfel de moleculă excitată, ca reducător sau oxidant, depinde de natura partenerului cu care este asociată. Direcţia transferului de electron este dată de suma potenţialului de ionizare şi afinităţii de electron a celor doi parteneri, dintre care unul în stare excitată iar celălalt în stare fundamentală şi anume, partenerul pentru care această sumă are valoare mai mare funcţionează ca acceptor de electron şi invers [55]:

$$(IP^* + EA^*)_{acpt} > (IP + EA)_{don} \qquad (I—4,1)$$

Cum:

$$IP^* = IP - \Delta E_{00} \qquad (I—4,2)$$

$$EA^* = EA - \Delta E_{00} \qquad (I—4,3)$$

urmează că inegalitatea (I — 4,1) devine:

$$(IP + EA)_{acpt} > (IP + EA)_{don} \qquad (I—4,4)$$

astfel că în ultimă instanţă această inegalitate este valabilă pentru starea fundamentală a perechii donor-acceptor de electron.

Studiul acestor procese fotoredox a arătat că efectul unor astfel de reacţii cu transfer de electron, mai ales în soluţii omogene, nu poate fi uşor detectat datorită transferului invers de electron extrem de rapid. În figura I—4 este arătată secvenţa prin care energia optică rezultată din excitarea unei molecule A devenit bun acceptor de electron faţă de o moleculă B, este degradată în căldură deoarece bariera cinetică pentru reacţia in-

Scanned with OKEN Scanner

versă este prea joasă pentru a putea împiedica revenirea rapidă a electronului la molecula originală.

Aşadar, problema dificilă care se pune în astfel de cercetări este găsirea unui sistem capabil să convertească energia luminoasă în energie chimică, stocabilă şi manevrabilă. În cele ce urmează vom face cîteva consideraţii teoretice cu privire la această problemă.

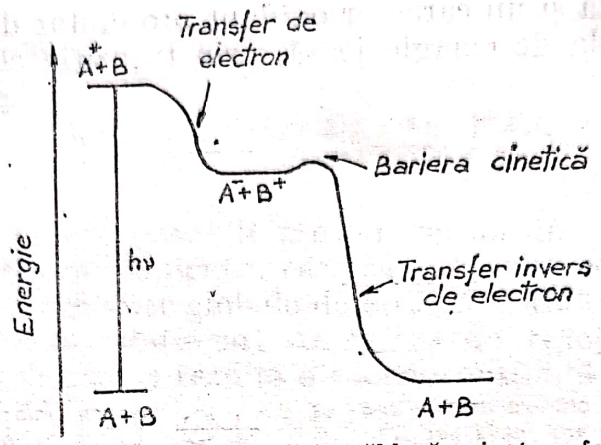


Fig. I—4. — Degradarea luminii în căldură prin transfer invers de electron [6].

Dacă se pleacă de la un anumit material A format din molecule în starea lor fundamentală de energie E_A şi intenţionăm ca printr-un proces de conversie cuantică să stocăm o cantitate oarecare din energia radiaţiilor, sub forma unui material B produs în reacţie, de energie E_B, trebuie îndeplinite un număr relativ mare de condiţii. Pentru o mai bună înţelegere a lucrurilor, prezentăm o diagramă energetică (fig. I—5) din care se vede că energia înmagazinată în produsul de reacţie util (stocabil), reprezentată prin energia liberă de stocare ΔG, apare ca diferenţa între energia E_B a acestuia şi energia E_A a rectantului iniţial în starea fundamentală de singlet S_0 care a absorbit radiaţiile $h\nu$. Rezultă imediat că produsul util nu poate stoca întreaga energie absorbită de sistem, astfel că au loc

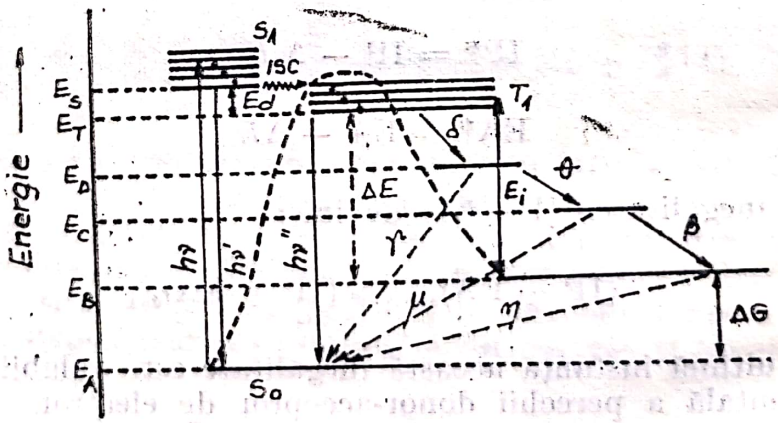


Fig. I—5. — Diagrama conversiei energiei luminoase în energie chimică stocabilă: $h\nu$ — energia fotonilor absorbiţi de substanţa A; $h\nu'$ $h\nu''$ — energia radiaţiilor emise, de fluorescenţă respectiv fosforescenţă; δ — reacţia fotochimică primară; θ — reacţia de disociere în fragmenţi; β — reacţia ce conduce la produsul util, stocabil; γ, μ, η — procese secundare neutralizabile de întoarcere la starea iniţială; ΔG — energia liberă de stocare; E_d — energia de activare a reacţiei directe; E_i — energia de activare a reacţiei inverse.

desigur procese intermediare de stabilizare energetică. Calea de acces între cele două specii A și B, arătată în figura I—5, este descrisă în cele ce urmează :

— Substanța A trebuie să absoarbă radiațiile solare de energie $h\nu$, trecînd în starea excitată de singlet S_1 care relaxează vibrațional pînă la cel mai jos nivel de vibrație, de energie E_S. Dacă molecula nu revine la starea inițială prin emisia de fluorescență a radiațiilor de energie $h\nu'$, are loc cu probabilitate mare tranziția neradiativă ISC cînd molecula ajunge în starea de triplet T_1 interzisă de spin, de energie E_T. Aceasta *este etapa I de stabilizare energetică.*

— Tripletul fiind în general o specie cu viață mai lungă decît singletul, reprezintă starea reactivă care conduce la prima transformare chimică, reacția primară δ în care apare fotoprodusul de energie E_D. Această reacție trebuie să fie suficient de rapidă pentru a competiționa eficient cu emisia de fosforescență a radiațiilor de energie $h\nu''$. Reacția fotochimică primară *reprezintă a II-a etapă de stabilizare energetică*, dar încă insuficientă pentru stocare.

— Într-adevăr, dacă de exemplu procesul primar δ constă într-o disociere în fragmente, poate avea loc imediat recombinarea γ a acestora cu revenire la starea inițială. De aceea este necesar să se intervină în sistem cu o altă reacție, θ, de separare a fragmentelor de disociere care se soldează cu o nouă pierdere de energie pînă la valoarea E_C, constituind *a III-a etapă de stabilizare energetică.*

— În sfîrșit, abia acest ultim compus C, apărut în reacția θ, poate conduce prin reacția β la produsul util B, de energie E_B. Deoarece energia eliberată în cele trei etape de stabilizare, ca și într-o eventuală reacție exotermă necontrolabilă η este foarte mare, se poate conchide că energia recuperabilă din reacția utilă este doar o fracțiune din energia înmagazinată prin absorbția fotonilor.

Din aceste considerații ar rezulta că, cu cît este mai mare pierderea de energie ΔE de la starea excitată de triplet (E_T) la produsul util de energie E_B, cu atît este mai mare eficiența cuantică (nu însă și eficiența de energie). Așadar, cu cît se dorește conservarea energiei E_B un timp mai îndelungat în produsul stocabil B, cu atît va fi mai mare energia care trebuie sacrificată prin procesele de stabilizare. De aici rezultă că energia radiațiilor absorbite trebuie să asigure de fapt mai mult energia de activare pentru reacție decît stocarea energiei din lumină. Cu alte cuvinte, sarcina fotochimistului este de a obține un produs util, stocabil, de energie E_B cît mai mare posibilă dar și cu o eficiență cuantică crescută, adică de a găsi sisteme pentru care energia de activare a reacției directe E_d (reacția de stocare) să fie cît mai mică, în timp ce a reacției inverse E_i, cît mai mare, iar eficiența de energie $\Delta G/h\nu$ să fie ținută la valori cît mai ridicate. Aceste două cerințe sînt antagoniste și talentul fotochimistului este de a stabili compromisul optim între ele pentru rezolvarea problemei.

În concluzie, din analiza energetică de mai sus se desprind următoarele opt cerințe la care trebuie să răspundă concomitent un sistem capabil să producă o conversie fotochimică eficientă, și anume :

1) substanța aleasă, A, să prezinte o absorbție puternică a cuantelor de energii $h\nu$ din domeniul vizibil, în concordanță cu distribuția spectrului solar arătat în figura I—1 ;

2) reacţia primară δ rezultată în urma absorbţiei cuantelor de energie $h\nu$, fie că este o reacţie propriu-zisă fotochimică, fie o reacţie fotosensibilizată, trebuie să fie neapărat exotermă;

3) randamentul cuantic al fotoreacţiei primare δ trebuie să tindă către unitate;

4) reacţia fotochimică primară trebuie să fie urmată de reacţii secundare fotochimice sau de întuneric, capabile să reîntoarcă substanţa A în circuit;

5) una dintre reacţiile exoterme care intervin în ciclul global, trebuie să fie controlabilă (reacţia utilă);

6) reacţia utilă trebuie să cedeze cea mai mare parte posibilă din energia luminoasă absorbită;

7) produsul chimic B care apare în această reacţie este produsul util, uşor de stocat, conservat şi transportat;

8) sistemul ales care ar corespunde primelor şapte cerinţe, trebuie să comporte şi cheltuieli cît mai mici de punere în funcţiune şi întreţinere, pentru a fi eficient şi din punct de vedere economic.

I.5. Eficienţele conversiei fotochimice şi stocării energiei solare

În paragrafele 1.1 şi 1.2 au fost menţionate avantajele utilizării convertizorilor cuantici (celule fotovoltaice, celule fotoelectrochimice, sisteme fotochimice) în procesele de conversie şi stocare a energiei solare, în raport cu dispozitivele care implică „degradarea" energiei fotonilor pînă la căldură. Unul dintre aceste avantaje îl reprezintă eficienţa ridicată a procesului conversiei. Este foarte util de arătat că această eficienţă are limite mai modeste decît aşteptările iniţial exagerat de optimiste ale fotochimiştilor. Astfel randamentele cuantice apropiate de unitate ale proceselor fotochimice primare sau chiar globale, nu sînt însoţite de eficienţe de conversie reală, la fel de ridicate, a energiei luminoase în energie chimică, respectiv electrică. În cele ce urmează, vor fi prezentate limitările inerente oricărui convertizor cuantic, chiar dacă acesta este ideal. Înainte de a aborda premisele celor trei modele principiale care stau la baza tratării cantitative a eficienţelor proceselor de conversie a energiei solare în energie chimică (cu stocare) sau electrică (fără stocare), trebuie să precizăm sistemul de notaţie şi semnificaţia principalelor mărimi implicate:

L_0 — fluxul de energie radiantă global incident pe dispozitivul convertizor ($W \cdot m^{-2}$). El este corespondentul „iradierii" din fotometria fizică.

$I_s(\lambda)$ — densitatea spectrală de flux luminos pentru domeniul de lungimi de undă cuprins între λ şi $\lambda + d\lambda$ [$fotoni \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot (nm)^{-1}$], incident pe convertizorul cuantic;

$\varepsilon(\lambda)$ — absorbtivitatea molară a unei specii chimice din sistemul convertizor pentru lungimea de undă λ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$);

$\varphi(\lambda)$ — randamentul cuantic de reacţie al unui proces fotochimic la excitarea cu radiaţii monocromatice de lungime de undă λ;

hc/λ — energia transportată de un foton cu lungimea de undă λ ($J \cdot foton^{-1}$).

Scanned with OKEN Scanner

Conform acestor notații, fluxul de fotoni global incident pe convertizor, J_s (fotoni $\cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$), este dat de relația :

$$J_s = \int_0^\infty I_s(\lambda) d\lambda \qquad (I-5,1)$$

iar mărimea L_0 se va exprima astfel :

$$L_0 = \int_0^\infty \frac{hc}{\lambda} I_s(\lambda) d\lambda \qquad (I-5,2)$$

Similar putem defini absorbtivitatea molară medie, ε, a unei specii chimice, respectiv randamentul cuantic de reacție mediu al unui proces fotochimic, φ, pentru o radiație policromatică, furnizată de exemplu de soare :

$$\varepsilon = \frac{\int_0^\infty \varepsilon(\lambda) I_s(\lambda) d\lambda}{J_s} \qquad (I-5,3)$$

$$\varphi = \frac{\int_0^\infty \varphi(\lambda) I_s(\lambda) d\lambda}{J_s} \qquad (I-5,4)$$

Cu ajutorul mărimilor medii ε și φ se poate exprima viteza unei reacții fotochimice induse de o radiație policromatică, pentru cazul simplu al absorbției slabe și în absența efectului de filtru intern, așa cum este de altfel cazul la iluminarea unui dispozitiv fotogalvanic [56]:

$$v = 230,3 \quad \varphi \varepsilon c J_s \qquad (I-5,5)$$

unde v este viteza reacției fotochimice (molecule $\cdot s^{-1} \cdot m^{-3}$), iar c concentrația substanței fotosensibile (M). Mai corect, v trebuie calculat conform ecuației :

$$v = 230,3\, c \int_0^\infty \varepsilon(\lambda)\, \varphi(\lambda)\, I_s(\lambda)\, d\lambda \qquad (I-5,6)$$

Relația (I—5,5) intervine într-o formă ușor modificată în capitolul VI, unde se discută pe larg factorii de eficiență ai dispozitivelor fotogalvanice și îmbunătățirea performanțelor acestora.

Indiferent de modul particular în care are loc conversia energiei radiante sau de forma particulară de energie în care aceasta se transfor-

Scanned with OKEN Scanner

mă (energie chimică, energie electrică), convertizorii cuantici prezintă limitări ale eficienţelor de conversie, susceptibile de a fi tratate în mod unitar şi care constituie repere de bază în proiectarea şi elaborarea oricărui dispozitiv de acest gen. Există cîteva lucrări de referinţă asupra acestor probleme [57, 64 a] aplicabile diverselor modalităţi de conversie şi eventual stocare a energiei solare : conversie şi stocare prin izomerizare de valenţă [65], fotosinteză [63], generare fotoelectrochimică de combustibili, de exemplu obţinerea hidrogenului din apă [64b, 66, 67], generarea directă sau fotosensibilizată a carburanţilor în soluţie omogenă sau utilizînd membrane structurate [64 c, d ; 68, 69].

În abordările cantitative privind eficienţele conversiei şi stocării energiei solare, utilizînd convertizori cuantici, sînt recunoscute în principal două categorii importante de limitări : *limitări termodinamice* şi *limitări cinetice*. Ambele pot fi înţelese cu uşurinţă dacă se examinează diagrama de conversie şi stocare a energiei luminoase, prezentată în figura I—5. În ceea ce priveşte prima categorie de limitări, trebuie să luăm în considerare de la bun început caracterul de prag al funcţionării convertizorilor cuantici, indiferent de efectele puse în joc (efect fotoelectric, reacţie fotochimică). Dintre radiaţiile luminoase incidente pe convertizorul cuantic, sînt eficiente doar cele care au o lungime de undă $\lambda \leqslant \lambda_g$, unde λ_g este lungimea de undă de prag sau cu alte cuvinte, sînt eficienţi fotonii care au o energie $E \geqslant E_g$, unde E_g este energia de prag a unui foton.[1] În mod particular, pentru o reacţie fotochimică pot fi eficienţi doar fotonii care conduc reactantul absorbant R în starea sa electronică excitată R*. De aceea, din întreg spectrul solar este eficientă doar o fracţiune determinată de radiaţii, funcţie de spectrul de absorbţie al sistemului convertizor. Mai mult decît atît, după cum reiese din figura I—5 şi după cum s-a accentuat în paragrafele I—2 şi I—3, rareori o stare de tip Franck-Condon este precursorul unui proces efectiv de conversie. De regulă, în circa 10^{-10} s, această stare suferă o termalizare vibraţională şi are loc popularea stării Thexi corespunzătoare. Are loc deci iminent o pierdere de energie pînă cînd moleculele R* rămîn doar cu un surplus de energie E_g în raport cu moleculele neexcitate, R. În majoritatea cazurilor starea Thexi R* suferă un efect de depopulare ca urmare a proceselor primare de dezactivare fotofizică prin emisie de fluorescenţă, conversie internă (IC) şi încrucişare de stări (ISC), cu obţinerea unei alte stări Thexi, sau pur şi simplu, prin transfer de energie prin ciocnire. Toate aceste procese, ce urmează imediat actului absorbţiei, sînt exoenergetice şi deci „risipesc" o cotă importantă din energia cîştigată de molecule la absorbţia fotonilor. În discutarea limitelor termodinamice ne vom restrînge la cazul cu totul ideal al lipsei proceselor neradiative de conversie internă (IC) sau de încrucişare de stări (ISC).

În măsura în care nu interesează conversia energiei stării Thexi R* direct în energie electrică (celule fotogalvanice, celule fotovoltaice) ci stocarea acesteia sub formă de energie chimică (izomerizare de valenţă, obţinere de combustibili), apar limitările de ordin cinetic. Starea Thexi R*, direct sau prin intermediul altor stări Thexi mai sărace în energie, R**, trebuie să sufere o dezactivare chimică trecînd în produşii de reacţie B, fie direct, fie prin secvenţa de procese δ, θ, β (fig. I—5). Se obţine astfel produsul stocabil dar numai cu preţul unei pierderi suplimentare de energie, reacţia de obţinere a lui B trebuind să fie exoenergetică. Altfel

[1] E_g este echivalent cu E_s din figura I—5.

nu mai poate fi realizată *bariera cinetică* reprezentată de energia de activare E_T a procesului de trecere pur termică de la reactanți la produsul stocabil, respectiv de energia de activare E_i a reacției inverse, de la produsul stocabil la reactanți. Diferența $\Delta G = |E_i - E_T|$ reprezintă energia net stocată per moleculă de produsul B. Aici, așa cum s-a mai menționat, apare necesitatea unui compromis între energia stocată net, ΔG, pe care o dorim cît mai apropiată de E_g și energia de activare a reacției inverse E_i, pe care o dorim suficient de mare pentru ca să constituie o barieră cinetică acceptabilă, astfel încît să poată fi realizată stocarea.

Pentru început vom lua în considerare limitările de ordin termodinamic și consecințele lor asupra valorilor eficiențelor de conversie a radiației solare. În esență toate tratările cantitative privind aceste limitări utilizează modele bazate pe procesul global :

$$A \underset{}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} B \qquad (I-5,7)$$

Fluxul incident de fotoni J_s, din care se scade fluxul emis de sistemul convertizor, servește la creșterea entalpiei libere a sistemului prin producerea efectului endoenergetic (excitație electron-gaură pozitivă, disociere moleculară, obținerea moleculei excitate electronic). În lipsa unor precizări exprese, se consideră că actul absorbativ este monofotonic (se respectă legea echivalenței fotochimice), sistemul convertizor este unic, operînd la temperatura ambiantă $T = 300$ K, care este totodată și temperatura T_Q, a convertizorului, iar radiația incidentă pe sistem corespunde iradierii AM0 datorate unei surse de tip *corp negru*, aflată la $T_R = 6000$K. Modelul general este prezentat schematic în figura I—6. Acest model, care după cum se vede, are funcționare ciclică și satisface cerințele generale ale unui sistem de conversie și stocare de energie lumi-

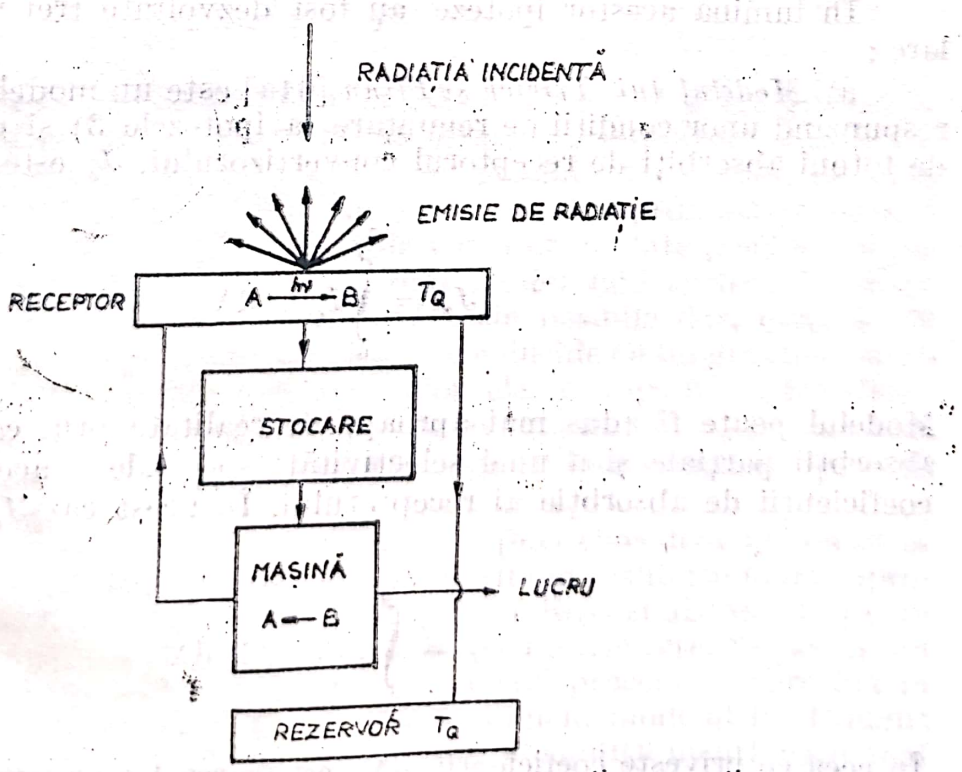


Fig. I—6. — Schema generală a modelului de convertizor cuantic [64a].

noasă [62], servește aproximării limitelor termodinamice în accepțiunea următoarelor ipoteze :

1) Convertizorul este un absorbant perfect cu *efect de prag*, fiind eficienți doar fotonii cu energie $E \geqslant E_g$. Lungimea de undă de prag λ_g, se obține din relația :

$$\lambda_g = \frac{hc}{E_g} \qquad \text{(I—5,8)}$$

O abordare riguroasă a absorbantului perfect cu efect de prag, au realizat-o Ross și Collins [70].

2) Reactantul A și produsul de reacție B sînt considerați în echilibru termic cu convertizorul și cu mediul (temperatura $T = T_Q$). Se acceptă deci cel puțin pierderea de energie prin termalizare vibrațională a lui A și B.

3) Este respectat principiul „balanței detaliate" : la echilibrul termodinamic al sistemului cuantic cu radiația corpului negru de temperatură T, vitezele emisiei și absorbției de fotoni sînt egale pentru orice interval de lungimi de undă considerat.

4) Este respectată legea lui Kirchoff pentru orice interval de lungimi de undă considerat.

5) Se acceptă că reacția B $\rightarrow$A se produce exclusiv pe două căi : radiativ, prin emisie de fluorescență sau fosforescență, sau neradiativ, prin producerea de lucru util sau prin stocare chimică. Nu se acceptă conversia internă (IC) sau încrucișarea de stări (ISC).

6) Echilibrul ansamblului cîmp de radiație-convertizor cuantic este caracterizat prin maximul entropiei acestuia.

În lumina acestor ipoteze au fost dezvoltate trei modele particulare :

a) *Modelul lui Trivich și Flinn* [64a] este un model neradiativ, corespunzînd unor condiții de renunțare la ipotezele 3) și 6). Fluxul total de fotoni absorbiți de receptorul convertizorului, J_a este dat de relația :

$$J_a = \int_0^{\lambda_g} I_s(\lambda)\, d\lambda \qquad \text{(I—5,9)}$$

Modelul poate fi adus mai aproape de realitate prin considerarea unei absorbții parțiale și a unei selectivități spectrale a acesteia, $\alpha(\lambda)$ fiind coeficienții de absorbție ai receptorului. În acest caz J_a devine :

$$J_a = \int_0^{\lambda_g} \alpha(\lambda)\, I_s(\lambda)\, d\lambda \qquad \text{(I—5,10)}$$

În ceea ce privește coeficienții $\alpha(\lambda)$, estimarea lor presupune considerarea complicatelor efecte de absorbție și reflexii multiple la interferențele aer

Scanned with OKEN Scanner

(vid)/ fereastră transparentă/ sistem de reacție. O primă și destul de corectă expresie de calcul al lui $\alpha(\lambda)$ este următoarea [74a]:

$$\alpha(\lambda) = (1 - F)(1 - t)(t + F t) \qquad (I-5,11)$$

unde $t = t(\lambda)$ este transmitanța sistemului, iar $F = F(\lambda)$ este coeficientul de reflexie al radiației la interfețele complexe aer (vid)/ fereastră transparentă/sistem de reacție. Relația (I—5,11) este utilă și suficient de exactă pentru sistemele de reacție lichide dar conduce la erori destul de mari ($\sim 10\%$) pentru sisteme de reacție gazoase. $F = F(\lambda)$ poate fi apreciat convenabil pentru interfețele simple, utilizînd relația lui Fresnel [74b]:

$$F = \left(\frac{n_{21} - 1}{n_{21} + 1}\right)^2 \qquad (I-5,12)$$

unde $n_{21} = n_{21}(\lambda)$ este indicele de refracție relativ al mediului 2 în raport cu mediul 1. Deși simplă, relația (I—5,12) permite găsirea condițiilor în care pierderile de radiație prin reflexie la interfețe (în cazul incidențelor normale) sînt mult reduse. Astfel, acoperirea suprafețelor optice cu un strat transparent de criolit [74b] reduce substanțial pierderile de reflexie care uneori sînt supărătoare. Problema nu este deloc banală și afectează din punct de vedere practic, chiar convertizori consacrați, cum sînt celulele fotovoltaice. O dezvoltare semiriguroasă a calculului valorilor $\alpha(\lambda)$ poate fi găsită în lucrarea lui Jones și Sallisburry [71]. În cele ce urmează vom consdiera $\alpha(\lambda) = 1$ pe întreg domeniul spectral $0 \to \lambda_g$. În cadrul modelului Trivich și Flinn se definește eficiența de utilizare a radiației solare, η_E, astfel:

$$\eta_E = \frac{J_a E_g}{L_0} \qquad (I-5,13)$$

Utilizînd distribuția spectrală a emisiei solare AM 0 și AM 1,2 precum și diverse valori ale lui λ_g în intervalul spectral corespunzător, autorii găsesc curbele eficiențelor $\eta_E = \eta_E(\lambda_g)$, care prezintă un maxim de 47% pentru $\lambda_g = 1110$ nm la AM 0 și de 44% pentru aproximativ aceeași lungime de undă la AM 1,2. Aceste curbe vor fi prezentate pentru comparație, odată cu cele corespunzătoare unui model mai realist. Evident, maximele înregistrate sînt mai mari decît cele posibile dar, esențial la acest model este poziționarea maximelor care coincide cu lungimea de undă de prag a procesului de generare a perechilor electroni-găuri în fotodioda cu siliciu [62] și faptul că, deși sensibil reduse, eficiențele η_E de utilizare a energiei solare se mențin convenabile pentru un larg domeniu spectral, 800 nm $\leqslant \lambda_g \leqslant$ 1 500 nm.

b) *Modelul termodinamic* al lui Haught [65] consideră un receptor tip placă plană cu emisie pe o singură față, obținînd rezultate foarte apropiate de cele ale lui Shockley și Quisser [57] și Ross și Hsiao [61] care consideră un receptor placă plană cu emisie pe ambele fețe, respectiv un receptor sferic izotrop. Spre deosebire de modelul precedent, care lua în considerare doar primul principiu al termodinamicii, modelul lui Haught este un model radiativ și ține cont de toate cele 6 condiții menționate mai înainte. Astfel, condiția 6 permite stabilirea unei relații directe între

Scanned with OKEN Scanner

temperaturile T_R și T ale cîmpului de radiație respectiv ale receptorului cuantic și potențialul chimic per moleculă, μ, al stării excitate A*, obținute în urma absorbției :

$$T_R = \frac{hc/\lambda}{(hc/\lambda - \mu)} T \qquad \text{(I—5,14)}$$

Relația rezultă simplu din egalarea variațiilor de entropie a cîmpului de radiație și a convertizorului cuantic la echilibru. Această relație permite atît calculul lui μ cît și al pierderilor inerente de energie ce însoțesc procesul conversiei. Ținînd cont de relația (I—5,14), de condițiile 3 și 4, precum și de legea de emisie a lui Planck [14], fluxul net de fotoni absorbiți, J_{net}, este dat de relația :

$$J_{net} = \int_0^{\lambda_g} \{I_s(\lambda) + I_{BB}(\lambda) - I_Q(\lambda, T, \mu)\}\, d\lambda \qquad \text{(I—5,15)}$$

unde $I_{BB}(\lambda)$ este densitatea spectrală de flux de fotoni emis de corpul negru de temperatură T și absorbit de convertizorul cuantic aflat la aceeași temperatură, iar $I_Q(\lambda, T, \mu)$ reprezintă mărimea analogă corespunzătoare emisiei convertizorului cuantic :

$$I_Q(\lambda, T, \mu) = \frac{2\pi n^2 c}{\lambda^4} \left\{ \exp\left[\frac{(hc/\lambda) - \mu}{kT} \right] - 1 \right\}^{-1} \qquad \text{(I—5,16)}$$

unde n este indicele de refracție al mediului absorbant, $c = 3 \cdot 10^8$ m·s^{-1} este viteza luminii în vid, $k = 1{,}38\,10^{-23}$ J·K^{-1}·foton^{-1} este constanta lui Boltzmann, iar $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J·s este constanta lui Planck. Ținînd cont de relația (I—5,15), rezultă pentru eficiența termodinamică, η_Q, a procesului de conversie, expresia :

$$\eta_Q = \frac{\int_0^{\lambda_g} \{I_s(\lambda) + I_{BB}(\lambda) - I_Q(\lambda, T, \mu)\}\, d\lambda}{L_0} \qquad \text{(I—5,17)}$$

Conform relațiilor (I—5,16) și (I—5,17) și distribuției energiei în spectrul de emisie al soarelui pentru AM 0 și AM 1,2, evaluarea numerică a optimumului lui η_Q funcție de μ la diferite λ_g a condus la graficele prezentate în figura I—7. Din figură rezultă că maximele de eficiență în modelul termodinamic sînt deplasate spre vizibil : $\eta_Q = 31\,\%$ la $\lambda_g = 949$ nm pentru AM 0 și $\eta_Q = 33\,\%$ la $\lambda_g = 840$ nm pentru AM 1,2. Deși sensibil mai mici decît valorile η_E, valorile lui η_Q se apropie de lungimile de undă de prag, ale reacțiilor fotochimice propriu-zise. Mai mult chiar, domeniul spectral pentru care $\eta_Q \geqslant 25\,\%$ este 600nm $\leqslant \lambda_g \leqslant$ 1500 nm. Pe de altă parte sîntem obligați să luăm în considerare pierderile mari de

Scanned with OKEN Scanner

energie ce însoțesc procesul de conversie. Astfel, pentru $\lambda_g = 949$ nm, $E_g = 1{,}306$ eV iar pierderea de energie în aceste condiții optime este $E_{perd} = 0{,}341$ eV. *Aceste pierderi sînt inerente procesului de conversie și nu depind de mecanismul specific al acestuia. Ele nu pot fi în nici un fel evitate sau reduse.*

c) *Modelul potențialului chimic*, elaborat de Ross și Hsiao [61] utilizează explicit diferențele de potențial chimic per moleculă de reac-

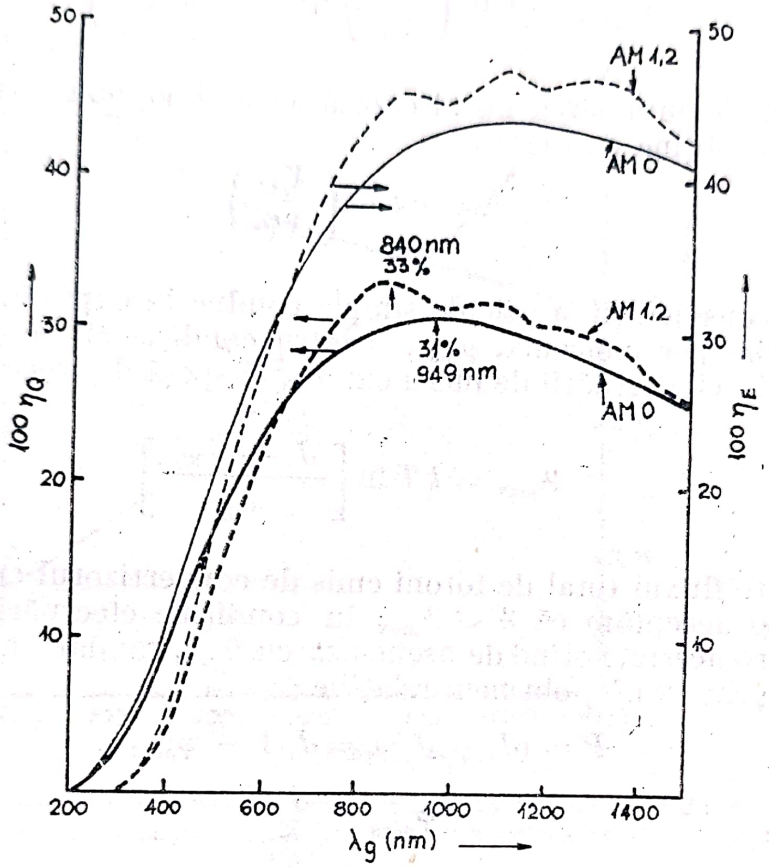


Fig. I—7. — Reprezentarea, eficiența maximă η_Q pentru un convertizor cuantic ideal vs λ_g pentru distribuțiile solare AM 0 și AM 1,2 comparativ cu datele η_E ale modelului lui Trivich și Flinn [64a].

tant și produs, spre deosebire de modelul pur termodinamic în care mărimea μ este determinată implicit. Conform unor relații bine cunoscute din termodinamica chimică a soluțiilor ideale, se pot scrie expresiile potențialelor chimice per moleculă ale reactantului A și ale stării sale excitate ce corespunde echilibrului termodinamic, cu radiația corpului negru aflat la temperatura $T = T_Q$:

$$\mu_A = \mu_A^0 + kT \ln X_A \qquad (I—5{,}18)$$

$$\mu_{A^*} = \mu_{A^*}^0 + kT \ln X_{A^*} \qquad (I—5{,}19)$$

Diferența $\mu = \mu_A - \mu_{A^*}$, corespunzătoare echilibrului termodinamic dintre sistemul convertizor și radiația corpului negru aflat la temparatura $T = T_Q$, este nulă și deci rezultă :

$$\mu_A^0 - \mu_{A^*}^0 = kT \ln \left(\frac{X_{A^*}^{eq}}{X_A^{eq}} \right) \qquad (I—5{,}20)$$

μ_A și μ_{A^*} desemnează potențialele chimice per moleculă ale reactantului A, respectiv a stării sale excitate A*, μ_A^0 și $\mu_{A^*}^0$ desemnează potențialele standard corespunzătoare acestora, iar X_A, X_{A^*}, X_A^{eq}, $X_{A^*}^{eq}$ sînt fracțiile molare ale speciilor A și A* în condiții curente, respectiv la echilibru (eq) în sistemul convertizor. În condițiile iluminării staționare, se obține ecuația :

$$\mu = -kT \ln \left(\frac{X_{A^*}^{eq}}{X_A^{eq}} \right) + kT \ln \left(\frac{X_{A^*}}{X_A} \right) \qquad (I-5,21)$$

Presupunînd că iluminarea nu alterează sensibil popularea stării A, adică $X_A^{eq} \simeq X_A$, se obține expresia :

$$\mu = kT \ln \left(\frac{X_{A^*}}{X_A^{eq}} \right) \qquad (I-5,22)$$

O suită de considerații și calcule simple conduc la expresia potențialului chimic maxim per moleculă, μ_{max}, pentru condiția cît se poate de ușor de intuit a lipsei efectuării de lucru extern, în speță de stocare de energie :

$$\mu_{max} = kT \ln \left[\frac{J_s + J_{BB}}{J_{BB}} \right] \qquad (I-5,23)$$

Dacă J_r este fluxul total de fotoni emis de convertizorul cuantic în urma iluminării și acceptăm că $\mu < \mu_{max}$ în condițiile efectuării de lucru extern de către acesta, notînd de asemenea cu φ_{perd} randamentul de pierdere de energie prin emisie, obținem relațiile :

$$P = (J_s - J_r)\mu = J_s(1 - \varphi_{perd})\mu \qquad (I-5,24)$$

$$\varphi_{perd} = \frac{J_r}{J_s} \qquad (I-5,25)$$

unde P este fluxul energetic utilizat efectiv de sistem în scopul efectuării de lucru extern sau în particular pentru stocarea de energie. Similar lui η_E și η_Q se definește și eficiența de utilizare a radiației absorbite, η_P :

$$\eta_P = \frac{J_s(1 - \varphi_{perd})\mu}{L_0} \qquad (I-5,26)$$

Pentru condiția $J_s \gg J_{BB}$, condiție sigur îndeplinită în orice convertizor cuantic în condiții curente de iluminare, se deduce pentru φ_{perd} o expresie aproximativă :

$$\varphi_{perd} = \frac{kT}{\mu_{max}} \qquad (I-5,27)$$

Aceasta, împreună cu expresia (I—5,26), conduce la ecuația :

$$\eta_P = \frac{J_s \left[1 - \frac{kT}{\mu_{max}} \right] \left[\mu_{max} + kT \ln \left(\frac{kT}{\mu_{max}} \right) \right]}{L_0} \qquad (I-5,28$$

Scanned with OKEN Scanner

Calculele conduse pentru condiția mai sus amintită au dat practic aceleași valori pentru η_P ca și pentru η_Q. Figura I—8 ilustrează modul de variație al lui E_{perd} și φ_{perd} funcție de λ_g pentru eficiența optimă de conversie termodinamică.

Din cele expuse reiese că atît modelul termodinamic, cît și cel al potențialului chimic, conduc la valori practic identice ale eficiențelor

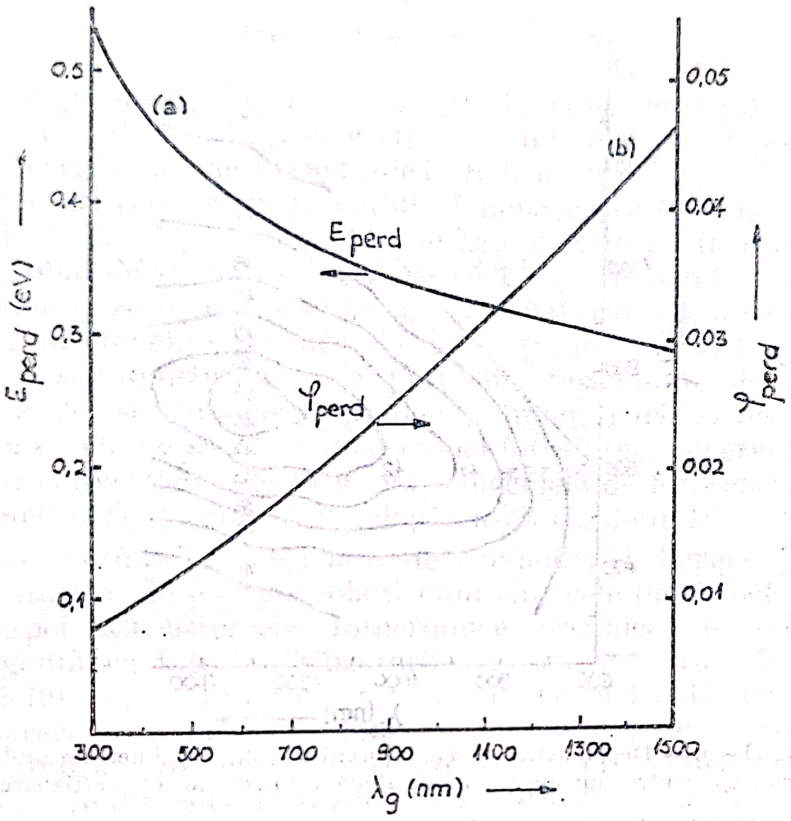


Fig. I—8. — Dependența pierderii de energie E_{perd} și randamentului de pierdere φ_{perd}, de lungimea de undă prag λ_g, pentru eficiența termodinamică optimă η_Q [64 a].

maxime η_Q și η_P de utilizare a radiației solare incidente pe sistemul convertizor ideal, de tip cuantic. Aceste valori oscilează în jurul a 31 % și nu poate fi în nici un caz depășit de nici un convertizor cuantic indiferent de natura acestuia (celulă fotovoltaică, celule fotoelectrochimice, sisteme fotochimice). Trebuie reamintit însă faptul extrem de important că este vorba de un *sistem convertizor cuantic unic* și că *stările excitate sînt stări Thexi*. Cîțiva autori au demonstrat [61, 72] că utilizarea a două fotosisteme convertizoare sau a unei cascade de pînă la opt fotosisteme convertizoare poate crește substanțial randamentele de utilizare a energiei solare, dacă acestea au lungimi de undă de prag, λ_g, discrete și distincte. În acest caz $\eta_P \simeq 61\%$. Ilustrativ, figura I—9 prezintă curbele de nivel ale lui η_P pentru un ansamblu de două fotosisteme convertizoare [62].

În orice caz, din punct de vedere practic, este puțin probabilă utilizarea a mai mult de 3 fotosisteme convertizoare asamblate. Fotosinteza din natură oferă un exemplu convingător al utilizării unui ansamblu de două fotosisteme convertizoare.

O altă modalitate de mărire a lui η_P ar fi utilizarea ca precursori ai speciilor excitate electronic și „fierbinți" vibrațional, așa cum sugerează Archer [56] și care ar conduce, pentru un singur fotosistem absorbant,

la valori teoretice $\eta_P \simeq 66\,\%$ depășind chiar eficiența de utilizare a luminii solare a dispozitivelor ideale de conversie termică.

Există părerea că randamentele η_Q și η_P sînt cele maxim posibile pentru conversia *de facto* și chiar pentru stocare. Este însă o părere inexactă, deoarece face abstracție de a doua categorie importantă a limitărilor cinetice. Astfel, pentru a lua un exemplu convingător, trecerea de la reac-

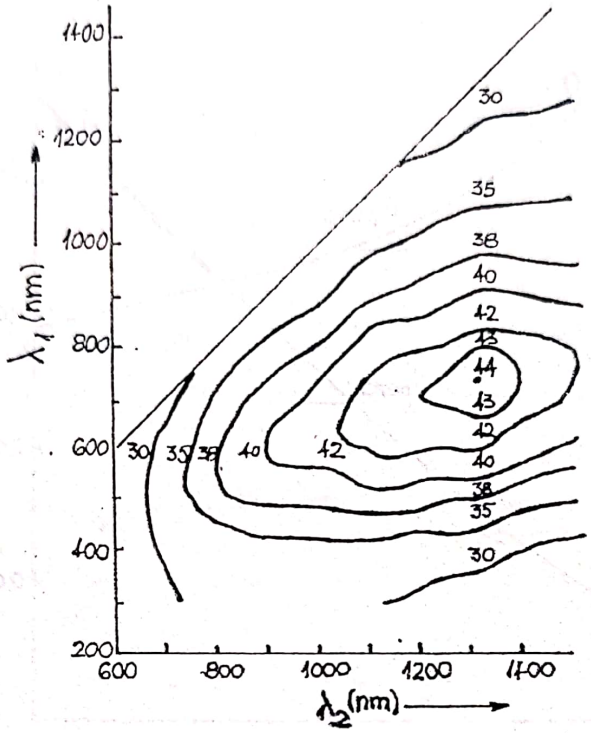


Fig. I—9. — Dependența lui η_Q (procentual) de lungimea de undă prag λ_g, pentru un ansamblu de două fotosisteme convertizoare.

tanți la produși (fig. I—5) necesită, în afară de pierderile inerente proceselor de utilizare a radiației solare incidente pe sistemul convertizor, și o reacție exoenergetică a formării produsului stocabil, deci apariția unei bariere de potențial în raport cu procesul de trecere a produșilor în reactanți. Astfel, conform teoriei vitezelor reacțiilor monomoleculare [73], energia de activare a reacției inverse E_i (vezi fig. I—5) poate fi calculată din relația :

$$E_i = -\frac{kT}{e}\ln\left(\frac{h}{kT\tau}\right) \qquad (I-5,29)$$

unde e este sarcina electronului iar τ este durata de viață a produșilor primari, presupunînd că singura reacție posibilă este reacția inversă. Pentru $\tau = 10^{-3}$ s, $E_i = 0{,}6$ eV, ceea ce este o pierdere substanțială și reduce mult randamentul global al conversiei. Pentru rațiuni practice se introduce mărimea numită randament sau eficiență chimică de conversie și stocare, η_{chem} [62] :

$$\eta_{chem} = \frac{\Delta G}{E_g} \qquad (I-5,30)$$

unde ΔG este energia liberă stocată per moleculă de produs de reacție. Mărimea η_{chem} ține cont în mod global de toate limitările cinetice ce apar în

Scanned with OKEN Scanner

cursul proceselor de stocare. Tot din raţiuni de ordin practic, convertizorii cuantici reali prezentînd şi alte tipuri de pierderi decît cele acceptate în modelele descrise anterior, cum ar fi în special conversia internă (IC), trebuie să se ţină cont şi de eficienţa cuantică globală pe care o vom nota cu η_φ. Astfel, Bolton [62] deduce pentru randamentul global al conversiei şi stocării de energie solară sub formă de energie chimică, expresia :

$$\eta_{stoc} = \eta_{abs} \cdot \eta_{chem} \cdot \eta_\varphi \cdot \eta_{col} \qquad (I-5,31)$$

În această expresie η_{abs} este de fapt η_Q considerat însă pentru cazul real în care $\alpha(\lambda) \leqslant 1$, iar η_{col} este eficienţa de colectare a produsului care stochează energia ca energie chimică. Bolton apreciază că produsul primilor doi factori este puţin probabil să depăşească 0,21 iar pentru cazul aproape ideal $\eta_\varphi \cdot \eta_{col} = 0,81$. În consecinţă, este puţin probabil ca randamentul global de stocare să depăşească 15 %. Acest bilanţ realist nu trebuie să descurajeze deoarece chiar procese naturale optimizate, cum este fotosinteza, au eficienţe maxime de ~6 % şi curente de 1—3 %.

Mult mai importantă decît problema maximului de eficienţă globală de stocare, se dovedeşte problema funcţionării ciclice ireproşabile a sistemului de conversie. Luînd ca model fotosinteza, degradarea pe ciclu a sistemului convertizor (de exemplu moleculele de fotosensibilizator, dar nu numai acestea) trebuie să nu depăşească cu mult 10^{-3} %.

Calcule estimative efectuate de Connolly şi Turner [74a] pentru sisteme cu stocare de energie solară cum sînt cele de disociere fotosensibilizată a apei sau sistemele fotocromice organice, au relevat necesitatea stringentă ca fotosensibilizatorii utilizaţi să reziste fără degradare la ~10^9 cicluri excitare-dezexcitare pe an pe moleculă de fotosensibilizator. Deoarece este puţin probabil să se sintetizeze fotosensibilizatori cu atare stabilitate fotochimică, Hautala (ref. cit. [74a]) prevede posibilitatea ca o parte din energia stocată să fie utilizată pentru refacerea fotosensibilizatorului sau materialelor reciclate care au suferit alterări ireversibile.

În măsura în care nu interesează stocarea produşilor de reacţie, ci utilizarea lor imediată la eliberarea de căldură sau furnizarea de lucru electric, sistemele fotocromice sînt cele mai indicate dispozitive convertizoare. O estimare foarte aproximativă a entalpiei libere cîştigată de sistemul fotocromic, în urma luminării staţionare, este obţinută cu ajutorul relaţiei propusă de Adamson [15a]:

$$\Delta\mathcal{G} = RT \left| \ln \frac{K^s}{K} \right| \qquad (I-5,32)$$

unde K şi K^s reprezintă constanta de echilibru pur termică a sistemului fotocromic, respectiv pseudoconstanta de echilibru la fotostaţionaritate, T temperatura la care operează sistemul fotocromic, iar R constanta universală a gazelor perfecte (8,31 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

Relaţia (I—5,32) nu ţine cont de faptul că din valoarea lui $\Delta\mathcal{G}$ numai o parte este utilizată ca lucru extern. În majoritatea cazurilor $\Delta\mathcal{G}$ este aproape în întregime dat de termenul entropic de amestecare a reactanţilor şi produşilor ; o conversie convenabilă ar necesita fie sisteme fotocromice redox, fie membrane care separă produşii de reactanţi. $\Delta\mathcal{G}$ diferă

Scanned with OKEN Scanner

ca semnificație de mărimea care se referă la energia liberă stocată per moleculă de produs de reacție, ΔG, dar pe care mulți autori o notează la fel.

Pentru dispozitivele fotoelectrochimice fără stocare de energie, în speță pentru celulele fotogalvanice, Archer și Albery [56] propun pentru eficiența globală de conversie a energiei solare în energie electrică, relația:

$$\eta = \eta_{abs} \cdot \eta_{V_0} \cdot \eta_{i_S} \cdot \eta_{i_V} \qquad (I-5,33)$$

unde η_{abs} are semnificația cunoscută din relația (I—5,31) și nu depinde de tipul convertizorului cuantic, iar

$$\eta_{V_0} = \frac{eV_0}{E_g} \qquad (I-5,34)$$

este eficiența de voltaj a celulei fotoelectrochimice. V_0 este tensiunea electromotoare în circuit deschis la iluminare (volți);

$$\eta_{i_S} = \frac{i_S}{J_a} \qquad (I-5,35)$$

este eficiența de curent a celulei fotoelectrochimice, i_S densitatea de curent în condiții de scurtcircuit (electron - gram $\cdot$ m^{-2} $\cdot$ s^{-1}), iar J_a fluxul de fotoni absorbiți (foton-gram $\cdot$ m^{-2} $\cdot$ s^{-1});

$$\eta_{iv} = \frac{i_{mp} V_{mp}}{i_S V_0} \qquad (I-5,36)$$

este factorul de umplere al celulei fotoelectrochimice, i_{mp}, V_{mp} sînt densitatea de curent, respectiv tensiunea electromotoare a celulei pentru funcționarea în condițiile debitării maximului de putere. Aceste condiții sînt determinate în primul rînd de valorile relative ale rezistențelor interioare și de sarcină ale celulei fotoelectrochimice.

Pe baza unei analize detaliate a fiecărui factor din relația (I—5,33), Archer și Albery estimează ca eficiență globală maximă de conversie a energiei solare în energie electrică, în dispozitivele fotogalvanice, o valoare de 7% ceea ce este de circa 2 ori mai puțin decît valoarea estimată pentru conversia fotochimică cu stocare de energie ca energia chimică.

În cazul dispozitivelor fotoelectrochimice ce pot funcționa mixt, fie cu debitare de energie electrică direct, fie cu stocare de energie ca potențial chimic al produșilor de reacție, de exemplu celulele de fotoelectroliză, celulele fotovoltaice cu joncțiune semiconductor — electrolit cu efect regenerator sau chiar cele fotocatalitice în situații particulare, există două modalități simple de evaluare a eficiențelor de conversie, respectiv de stocare a energiei solare [74]:

a) Evaluarea eficienței de conversie directe a energiei solare în energia electrică pentru celulele fotoelectrochimice ce lucrează în regim de debitare de curent electric, η_e, conform relației:

$$\eta_e = \frac{i_{mp} \cdot V_{mp}}{L_0} \qquad (I-5,37)$$

dacă interesează valoarea globală a acestei mărimi, sau :

$$\eta_e(\lambda) = \frac{i_{mp} \cdot V_{mp}}{I_s(\lambda)hc} \cdot \lambda \qquad \text{(I—5,38)}$$

dacă interesează valoarea corespunzătoare unui domeniu îngust de lungimi de undă în jurul valorii λ de excitare. În aceste relații i_{mp} și V_{mp} sînt exprimate în $A \cdot m^{-2}$, respectiv volți.

b) Evaluarea eficienței de conversie și stocare a energiei solare în energie chimică (celule cu efect regenerativ, celule de fotoelectroliză sau fotoelectrosinteză), η_c, conform relațiilor :

$$\eta_c = \frac{i_{sc} \cdot \Delta\mathcal{G}_{emf}}{I_0} \qquad \text{(I—5,39)}$$

$$\eta_c(\lambda) = \frac{i_{sc} \cdot \Delta\mathcal{G}_{emf}}{I_s(\lambda)hc} \cdot \lambda \qquad \text{(I—5,40)}$$

unde $\Delta\mathcal{G}_{emf}$ este măsura entalpiei libere standard a produșilor de stocare exprimată în volți.

Aceste două relații se utilizează în special în cazul în care nu se cunoaște modalitatea de utilizare finală a produșilor de stocare, mai precis modul în care aceștia eliberează energia stocată.

Deoarece multe dintre dispozitivele fotoelectrochimice citate sînt utilizate de obicei în regim fotoasistat, deci cu aport exterior de energie electrică, relațiile (I—5,39) și (I—5,40) sînt corectate corespunzător, rezultînd :

$$\eta'_c = \frac{i_{sc}(\Delta\mathcal{G}_{emf} + V_b)}{I_0} \qquad \text{(I—5,41)}$$

$$\eta'_c(\lambda) = \frac{i_{sc}(\Delta\mathcal{G}_{emf} + V_b)}{I_s(\lambda)hc} \cdot \lambda \qquad \text{(I—5,42)}$$

unde V_b este diferența de potențial aplicată și menținută din exterior (V) și are în acest caz valoare negativă. Dacă dimpotrivă dispozitivul fotoelectrochimic funcționează concomitent ca debitor de energie electrică și stocator (acumulator), atunci V_b are valoare pozitivă. Deși simple, aceste relații permit o comparație suficient de corectă a diferitelor dispozitive fotoelectrochimice ce produc combustibili (H_2) sau ce funcționează regenerativ [75].

Este, credem, extrem de util de a menționa o tentativă recentă a lui G. Porter [74b] de evaluare a eficienței de transfer ale energiei solare pornind în esență tot de la limitările de ordin termodinamic și cinetic ale lui Ross și Hsiao și ale lui Bolton [64] pe care le utilizează însă într-un mod original, acordînd o atenție deosebită transferului de energie în cadrul sistemului convertizor-stocator, particularizînd acest transfer pentru sistemele în două sau mai multe trepte, luînd în considerare reacțiile parazite sau alte procese disipative de energie și introducînd conceptele de po-

Scanned with OKEN Scanner

tenţial de radiaţie şi potenţial de radiaţie împrăştiată. Astfel, pentru sistemele de conversie cu transfer de energie fără pierderi de tipul:

$$\xrightarrow{j} \underset{\mu_A}{A} \underset{J_B}{\overset{J}{\rightleftharpoons}} \underset{\mu_B}{B} \xrightarrow{j} \qquad (I-5,43)$$

unde J, J_B şi j sînt respectiv viteza reacţiei directe, viteza reacţiei termice inverse şi viteza netă de trecere a lui A în B ($M \cdot s^{-1}$) iar μ_A şi μ_B potenţialele chimice ale celor două specii A şi B. Porter obţine pentru randamentul maxim de transfer expresia:

$$\eta_m = \frac{\mu_A + \Delta\mu_m}{\mu_A} \qquad (I-5,44)$$

unde $\Delta\mu_m$ este variaţia maximă de potenţial chimic în cursul transferului de energie în condiţii de putere maximă, dată de relaţia:

$$\Delta\mu_m = RT \ln\left(1 - \frac{j_m}{J}\right) \qquad (I-5,45)$$

unde j_m este viteza de reacţie netă maximă.

Pentru o secvenţă finită de reacţii, de tipul (I—5,43), $\Delta\mu_m$ este dat de relaţia:

$$\Delta\mu_m = RT \sum_l \ln\left(1 - \frac{j_m}{J_l}\right) \qquad (I-5,46)$$

unde J_l este viteza reacţiei directe în secvenţa l.

Porter calculează pentru acest tip de sistem la $T = 300$ K următoarele valori ale lui j_m/J, $-\Delta\mu$, η_m la valori date ale lui $\mu_A = 1$ eV; 2eV:

$$\mu_A = 1 \text{ eV}; \ \mu_A/RT = 38,7; \ j_m/J = 0,972; \ -\Delta\mu_m = 0,093 \text{ eV};$$

$$\eta_m = 0,907$$

$$\mu_A = 2\text{eV}; \ \mu_A/RT = 77,4; \ j_m/J = 0,987; \ -\Delta\mu_m = 0,111 \text{ eV};$$

$$\eta_m = 0,944$$

Pentru sistemele de transfer de energie cu pierderi, de tipul;

$$\xrightarrow{j} A \underset{J_B}{\overset{J}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{j - J_x} \qquad (I-5,47)$$

$$\Big\downarrow J_x$$

$$X$$

unde X este un produs nedorit de reacție, iar J_x viteza de reacție corespunzătoare apariției acestuia, pentru $\mu_A = 1$ eV și $T = 300$ K și pentru diferite valori ale fracției constantelor de viteză, k_f:

$$f = \frac{k_x}{k_x + k_B} \qquad (I-5,48)$$

Porter calculează datele înscrise în tabelul I—4.

Tabelul I—4

Eficiențele maxime ale transferului de energie pentru sistemele cu pierderi de tipul (I — 5,47)

$\mu_A = 1$ eV ; $T = 300$ K

f	0	0,5	0,91
j_m/J	0,972	0,986	0,997
$-\Delta\mu$(eV)	0,093	0,110	0,150
η_m	0,907	0,890	0,850

Pentru sistemele fotochimice propriu-zise fără pierderi de produs, de tipul cel mai simplu, descrise de schema :

$$\xrightarrow{j} A + h\nu \underset{J_B}{\overset{J}{\rightleftharpoons}} A^* \xrightarrow{j} \qquad (I-5,49)$$

$$\mu_A \quad \mu_R \quad \mu_{A^*}$$

unde A* desemnează starea excitată de tip Thexi a lui A și R radiația. Porter calculează valoarea lui $\Delta\mu$ conform relației :

$$\Delta\mu = \mu_{A^*} - \mu_A - \mu_R = RT \ln (1 - j/J) \qquad (I-5,50)$$

sau conform relației :

$$\Delta\mu = \mu_{A^*} - \mu_A - \mu_{RS} = RT_A \ln (1 - j/J) \qquad (I-5,51)$$

unde μ_R respectiv μ_{RS} sînt potențialele chimice ale radiației, respectiv ale radiației împrăștiate. Acestea pot fi evaluate din ecuațiile :

$$\mu_R = \frac{E(T_R - T_A)}{T_R} \qquad (I-5,52)$$

$$\mu_{RS} = E\left[1 - \frac{kT_A\lambda}{hc} \ln\left(1 + \frac{8\pi hc^2}{\lambda^5 E_\lambda}\right)\right] \qquad (I-5,53)$$

unde E este valoarea energetică a unui Einstein de radiație cu lungimea de undă λ, T_A și T_R sînt temperatura sistemului A, respectiv temperatura

Scanned with OKEN Scanner

radiației, calculată din formula radiației a lui Planck, iar E_λ este emitanța radiației monocromatice împrăștiate în unghiul solid cuprins între Ω și 4π steradiani; Ω este unghiul solid sub care este iradiat sistemul fotochimic A.

$$\langle E_\lambda \rangle = \mathrm{J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot nm^{-1}}$$

Pentru situația descrisă de relația (I—5,50) η_m este dat de relația:

$$\eta_m = \frac{\mu_R}{E} = \frac{T_R - T_A}{T_R} \qquad \text{(I—5,54)}$$

iar pentru situația mai realistă descrisă de relația (I—5,51):

$$\eta_m = \frac{\mu_A^* - \mu_A}{E} = 1 - \frac{T_A}{T_R} - \frac{RT_A}{E} \ln \frac{4\pi}{\Omega} + \frac{RT_A}{E} \ln \left(1 - \frac{j_m}{J}\right) \qquad \text{(I—5,55)}$$

Astfel pentru condițiile AM1 fără concentrator solar, $T_R = 5590$ K din ecuația (I—5,54) rezultă $\eta_m = 0{,}946$. Considerînd $\Omega \sim 7 \cdot 10^{-5}$ steradiani, ceea ce este rezonabil, pentru $\lambda = 700$ nm, rezultă $\mu_{RS} = 1{,}36$ eV; $j_m/J = 0{,}98$ și, în consecință, în condițiile AM 1 și $T_A = 300$ K ca mai înainte, se obține pentru η_m valoarea:

$$\eta_m = 1 - 0{,}054 - 0{,}177 - 0{,}057 = 0{,}71$$

Ultimii trei termeni reprezintă pierderile relative datorate entropiei radiației incidente, creșterilor de entropie înainte sau în timpul absorbției, împrăștierii radiației respectiv pierderilor ca urmare a extragerii de energie de către moleculele lui A.

Este relevantă valoarea celui de-al doilea termen al pierderilor relative, care poate fi micșorată prin utilizarea concentratoarelor solare, concluzie, extrem de importantă asupra căreia se va insista în capitolul final al lucrării.

Dacă intervin și alte pierderi în cursul iradierii, cum ar fi emisia de fluorescență, încrucișarea de stări, conversia internă, emisia de fosforescență, trebuie să se țină cont de valoarea factorului f, care de exemplu în cazul emisiei de fluorescență este dat de relația [vezi (I—3,11)—(I—3,13)]:

$$f = 1 - \varphi_f \qquad \text{(I—5,56)}$$

Calculele efectuate de Porter indică o slabă influență a acestor procese disipative asupra lui η_m. Astfel, pentru $\varphi_f = 0{,}5$ ceea ce este foarte mult ca pierdere prin emisie de fluorescență, j_m/J crește de la 0,98 la 0,99 și η_m scade de la 0,71 la 0,70. Pentru a nu exista nici un fel de dubii sau confuzii, privind valorile enunțate ale lui η_m și slabele influențe ale proceselor disipative de energie, cum sînt procesele primare descrise în paragraful I—3, trebuie subliniat faptul că η_m este o *eficiență maximă de transfer de energie*; în nici un caz η_m nu trebuie concepută ca o *eficiență maximă de conversie de energie*, ci *ca un factor care intră în expresia acesteia*. Tocmai în aceasta constă meritul deosebit al abordării lui Porter, în faptul că el relevă și evaluează pierderile care apar în procesul de conversie și

Scanned with OKEN Scanner

stocare în urma proceselor ce decurg cu viteze finite, fie că acestea reprezintă transfer de energie de la radiaţie la moleculele speciilor absorbante ale convertizorului cuantic, fie că acestea reprezintă pur şi simplu procese chimice. Aceste pierderi se datorează în ultimă instanţă condiţiilor de neechilibru sau de fals echilibru cum este condiţia comun întîlnită de fotostaţionaritate. În acest sens demersul teoretic al lui Porter este o completare şi nu o altă abordare a problemei eficienţei conversiei de energie solară şi stocării acesteia. De exemplu, pentru $\lambda_g = 700$ nm, $\eta_E = 0{,}38$, iar $\eta_m = 0{,}71$, astfel încît de fapt ca eficienţă de utilizare a radiaţiei solare în condiţiile AM1 trebuie luată în considerare valoarea $0{,}38 \cdot 0{,}71 = 0{,}27$, iar nu 0,38.

Tratamentul lui Porter a permis evalua ca pierderilor inerente transferului de energie în urma reacţiilor de stocare şi utilizare ale produsului de reacţie stocat şi mai ales a unor mărimi caracteristice dispozitivelor de conversie şi stocare, cum ar fi distanţe optime de difuzie în celulele fotogalvanice ($l = 0{,}3$ mm), pierderi relative maxim admise în sistemele cu funcţionare ciclică, dimensiuni optime ale unor reactoare sau rezervoare de stocare. Deşi orientative, aceste date constituie debutul unei abordări mai ştiinţifice a problemelor de optimizare a convertizorilor fotochimici şi dispozitivelor şi sistemelor de stocare a energiei solare.

Bibliografie

1. M. D. Archer, *J. Appr. Electrochem.*, **5**, 17 (1975).
2. P. Moon, *J. Frankl. Inst.*, **230**, 583 (1940).
3. J. J. Loferoki, *J. Appl, Phys.*, **27**,777 (1956).
4. A. Dănescu, S. Bucurenciu, S. Petrescu, „Utilizarea energiei solare", Edit. tehnică, Bucureşti 1980, Cap. 1.
5. M. Calvin, VIII Intern. Photochem. Congress (Canada), 1975.
6. N. N. Lichtin (Ed), „The Current State of Knowledge of Photochemical Formation of Fuel" Report NSF, Boston, Mass. 1974.
7. O. S. Neuwrith, *J. Phys. Chem.*, **63**, 17 (1959).
8. R. A. Hann, *Chem. in Britain*, **16**, 474 (1980).
9. W. Kautek, F. Willig, *Electrochim. Acta* **26**, 1709 (1981).
10. W. Kautek, H. Gerischer, *Electrochim. Acta* **26**, 1771 (1981).
11. M. Eliaşevici, „Spectroscopie atomică şi moleculară", Edit. Academiei, Bucureşti, 1966, trad. din lb. rusă.
12. G. Herzberg, „Molecular Spectra and Molecular Structure of Polyatomic Molecules", Ed. D. Van Nostrand, New York, 1966.
13. N. Turro, „Molecular Photochemistry", Ed. W. A. Benjamin, New York, 1967.
14. J. C. Calvert, J. N. Pitts jr., „Photochemistry", Ed. John Willey & Sons, New York, 1966.
15. A. W. Adamson, P. D. Fleischauer, „Concepts of Inorganic Photochemistry, Ed.. John Wiley & Sons, New York, 1975 ; a) Cap. 1 ; b) Cap. 10 ; c) Cap. 3.
16. D. S. Martin, Jr. M.A. Tucker, A. J. Kassman, *Inorg. Chem.*, **4**, 1682 (1965).
17. C. J. Ballhausen, N. Bjerrum, R. Dingle, K. Eriks, C. R. Hare, *Inorg. Chem.*, **4**, 514 (1965).
18. P. Pringsheim „Fluorescence and Phosphorescence", Interscience Publishers, New York, 1949.
19. T. L. Kelly, J. F. Endicott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1797 (1972).
20. J. J. Nemeck, *Sol. Energy*, **20**, 219 (1978).
21. P. O. Carden, *Sol. Energy*, **19**, 365 (1977).
22. A. Einstein, *Ann. Physik.*, **37**, 832 (1912) ; **38**, 881 (1912) ; **39**, 496 (1912).
23. A. Einstein, *Z. physik. Chem.*, **120** 1 ff (1926).
24. H. S. Bagdasaryan, *Kinetika i Kataliz*, **8**, 1073 (1967).

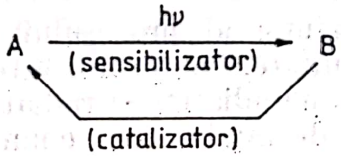
Scanned with OKEN Scanner

Capitolul II

SISTEME FOTOCROMICE ORGANICE DE STOCARE A ENERGIEI SOLARE

Utilizarea energiei solare prin conversia acesteia în energie termică sau electrică este serios limitată de valoarea relativ redusă a insolației și mai ales de caracterul său fluctuant : geografic, sezonier, diurn și meteorologic. Primul dintre aceste inconveniente poate fi parțial înlăturat prin utilizarea concentratoarelor solare [1, 2], mărind însă complexitatea și costul dispozitivelor de conversie. Cel de-al doilea inconvenient nu poate fi depășit decît prin cuplarea convertizorului de energie solară cu un sistem eficient de stocare a energiei convertite. Astfel, pentru cazul conversiei fototermice a energiei solare, utilizarea agenților de transport cu valori ridicate ale căldurii specifice, cum este apa (4,18 $kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$), sau folosirea fenomenelor de transformare de fază în acumularea energiei termice sub formă de călduri latente ($\sim 10^2$ $kJ \cdot kg^{-1}$) [1, 3], permit realizarea unei stocări pe termen scurt (ore, zi) și furnizează energie sub formă de căldură la temperatură relativ joasă (maximum 120°C), utilă în principal la instalațiile de climatizare.

O alternativă tentantă a procedeului fototermic în două trepte de conversie și stocare a energiei solare, o constituie utilizarea sistemelor fotocromice simple, formate de regulă din izomerii unor compuși organici reprezentate schematic astfel :



(II—0,1)

Reacția directă, pur fotochimică, convertește izomerul A mai sărac în energie, în izomerul B mai bogat în energie. În urma acestui Proces endoenergetic, o parte din energia absorbită de A este convertită cuantic și stocată într-o singură treaptă, ca energie chimică, sub forma compusului B. Dacă energia de activare a reacției inverse, pur termice, de trecere de la B la A este suficient de mare, bariera cinetică este eficientă (fig. I—5) și în principiu, energia chimică obținută în procesul fotochimic poate fi stocată indefinit sau cel puțin pe termen lung (săptămîni, luni) chiar la temperaturi de cîteva zeci de grade Celsius, fără a necesita izolarea termică față de exterior. Eliberarea energiei astfel stocate are loc sub formă de căldură de reacție în procesul exoenergetic de refacere a reactantului A, la temperaturi de 100°C — 200°C. Procesul ndoenergetic poate avea loc fie prin absorbția directă a energiei luminoase de către reactantul A, fie prin intermediul unui proces cu transfer de energie de la un fotosensibilizator convenabil către reactantul A. Procesul exoenergetic poate fi declanșat fie prin ridicarea temperaturii produsului de reacție B, fie mixt, termic și catalitic, ultima variantă fiind cea mai convenabilă energetic.

Scanned with OKEN Scanner

Această modalitate de conversie fotochimică şi stocare de energie solară a fost pusă în evidenţă încă de la începutul acestui secol de către Weigert [4—6], care estima, în limita posibilităţilor experimentale ale timpului său, o eficienţă globală de aproximativ 5% a procesului de conversie şi stocare în reacţia de fotodimerizare a antracenului. Reacţiile propriu-zise de fotoizomerizare *trans* → *cis* au fost examinate din punctul de vedere al conversiei şi stocării de energie solară pentru azobenzen, indigo şi compuşi înrudiţi [7—9], dar prezintă cîteva dezavantaje care vor fi examinate mai departe. Foarte convenabile pentru tipul de conversie şi stocare examinat în acest capitol s-au dovedit sistemele care suferă izomerizări de valenţă [10, 11].

II.1. Aspecte generale ale sistemelor fotocromice cu stocare de energie

Conform studiului efectuat de Jones, Chiang şi Xuan [12], condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească o reacţie fotocromică aptă pentru conversia şi stocarea optimă a energiei solare în energie chimică, sînt următoarele:

1) reactantul A trebuie să absoarbă sau să fie sensibilizat cu radiaţii din regiunea ultraviolet şi vizibilă a spectrului. Aceasta revine la a considera spectrul de acţiune fotochimică în domeniul 300 nm $\leqslant \lambda \leqslant$ $\leqslant$ 700 nm, corespunzînd unor energii de 90—40 kcal · einstein^{-1} şi o acoperire de ~ 50% a spectrului solar;

2) fotoprodusul B nu trebuie să absoarbă competitiv cu reactantul A sau dacă este cazul să nu „stingă" starea excitată a fotosensibilizatorului. Pe cît posibil, sistemul să se comporte simplu fotocromic;

3) randamentul cuantic al procesului endoenergetic A → B trebuie să fie apropiat de unitate. Conform acestei cerinţe procesele primare ale dezactivării fotofizice neradiative şi radiative ale stării Thexi A* trebuie să fie caracterizate de randamente cuantice nule sau în măsura în care procesul endoenergetic este fotosensibilizat, randamentul cuantic al procesului cu transfer de energie trebuie să fie unitar. Suplimentar, reacţiile intramoleculare trebuie să fie net favorizate în raport cu cele intermoleculare;

4) reacţia termică inversă trebuie să fie caracterizată de o valoare absolută mare a variaţiei de entalpie. Sînt cunoscute izomerizări de valenţă ce pot elibera 10—30 kcal/mol, dar sînt preferate acele reacţii fotocromice în care are loc formarea de cicluri mici sau distrugerea conjugării;

5) fotoprodusul B trebuie să fie cinetic stabil. Valori convenabile ale energiei de activare a reacţiei inverse (20—40 kcal/mol) sînt determinate de restricţii destul de severe de simetrie a orbitalilor. Practic, sînt utile reacţiile de revenire termică B → A ce decurg cu viteză apreciabilă la 50—100°C sau chiar în intervalul 100—200°C;

6) este preferabilă situaţia în care ciclul fotocromic poate fi controlat chimic exterior cu ajutorul unor catalizatori (acizi sau metale);

7) reactantul A (B) trebuie să fie ieftin şi accesibil; sînt preferaţi compuşii chimici care se fabrică curent industrial sau deşeurile rezultate

Scanned with OKEN Scanner

dintr-un proces industrial. Pentru ca reactantul să intereseze din punct de vedere economic, se estimează un cost de maximum $2\$ \cdot kg^{-1}$;

8) reversibilitatea practică a reacției fotocromice trebuie să asigure o funcționare de peste 100 cicluri cu mai puțin de 2% pierderi în reacții secundare. Aceasta revine la o pierdere de maximum 0,01% pentru o treaptă (fotochimică sau termică) a unui ciclu simplu (două trepte);

9) reactantul, respectiv produsul de reacție, trebuie să fie cît mai puțin toxici și să nu necesite condiții speciale de depozitare, manipulare sau transport.

Sistemele fotocromice care aproximează convenabil cerințele 1)—9), sînt utilizate la conversia și stocarea energiei solare în dispozitive ce nu diferă foarte mult de cele folosite în cazul conversiei fototermice, beneficiind astfel de un prețios precedent tehnologic [1]; schema de principiu a unui astfel de dispozitiv este prezentată în figura II—1 [12]. Conform acestei scheme dispozitivul poate funcționa fie fără stocare (linia continuă), fie cu stocare (linia punctată). Fiecare dintre subansamblele: colector solar, cameră de stocare, cameră de cataliză ridică probleme privind respectiv eficiența utilizării luminii solare în absorbție directă sau cel mai adesea fotosensibilizată, stabilitatea și proprietățile optice ale sensibilizatorului; capacitatea de stocare a energiei solare ca energie chimică, caracterizarea cantitativă a acesteia și metode și procedee experimentale de evaluare corespunzătoare; caracteristicile cinetice ale reacției termice de refacere a reactantului, tipul de cataliză și catalizatorii specifici. În sfîrșit, contează viteza efectivă de stocare care trebuie să fie în măsură să deplaseze balanța interesului de la sistemele fototermice de conversie către cele fotochimice. Nu mai puțin contează considerentele de ordin tehnologic și economic.

Avînd în vedere cerințele 1) — 9) ale unui bun sistem fotocromic și tipurile de probleme ridicate de fiecare dintre subansamblele dispozitivului de conversie și stocare a energiei solare, utilizînd asemenea sisteme fotocromice, prezentarea sistemelor concrete studiate experimental se va face pe cît posibil în lumina criteriilor ce derivă din acest punct de vedere. Deși preponderent pragmatic, acest mod de abordare al subiectului are

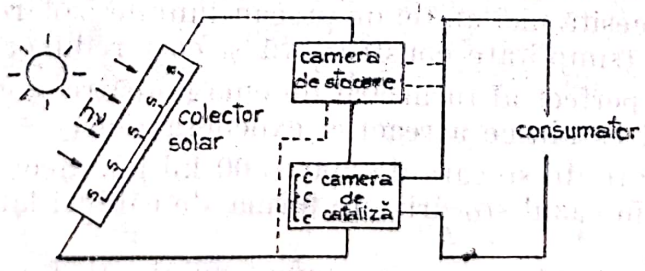


Fig. II—1. — Schema de principiu a unui dispozitiv de conversie și stocare de energie solară ca energie chimică, cu sisteme fotocromice organice. S — fotosensibilizator, C — catalizator.

avantajul, subliniat în mod deosebit de Schwerzel în comentariile sale asupra lucrării lui Sasse [11], de a situa în ordinea priorităților cercetării fotochimice angajate în rezolvarea acestei căi de conversie și stocare fotochimică de energie solară, obiectivele care pot determina un impact serios asupra tehnologiilor solare. Se evită astfel o disipare a efortului de cercetare asupra unor probleme colaterale, fără îndoială interesante în sine dar care îndepărtează cercetările de la obiectivul propus.

Scanned with OKEN Scanner

II.2. Limitări energetice ale procesului de conversie și stocare în sisteme fotocromice organice

După cum s-a arătat în I.5, randamentul de utilizare al radiației solare este funcție de lungimea de undă de prag λ_g și conform modelului termodinamic nu se pot aștepta valori mai mari decît $\sim 30\%$ pentru lungimi de undă de prag situate în jur de $\lambda_g = 700$ nm, pentru un sistem fotochimic unic, în cazul absorbției totale. Luînd în considerare modelul potențialului chimic și impunînd condiția realistă a unei pierderi de aproximativ 1 eV pentru o etapă fotochimică unică de conversie și stocare de energiei solară, randamentul chimic scade în cel mai bun caz pînă la valori $\sim 15\%$ în jurul lungimii de undă de prag $\lambda_g = 700$ nm. Considerînd randamentele cuantice de reacție reale și cele de colectare a produsului de reacție egale cu 0,9, rezultă pentru randamentul global al stocării, valori $\eta_{stoc} = 12-15\%$. Conversia fototermică pură este caracterizată de randemente de $\sim 40\%$ dar luînd în considerare procesele de stocare asociate acesteia, randamentul global al stocării fototermice are valori $\eta_{stoc} = 20-32\%$, deci practic dublu celor corespunzătoare stocării fotochimice. Totuși aceste valori nu pot fi menținute decît pentru scurtă vreme, cîteva ore, convenind doar pentru depășirea cel mult a fluctuațiilor diurne de insolație. Chiar în acest caz se cere o izolare foarte bună și în consecință costisitoare a sistemului sau fluidului de lucru ce servește pentru stocare. Cu cît temperatura la care se efectuează stocarea este mai mare, stocarea este de durată mai mică, necesită condiții speciale și randamentele de stocare sînt mai mici. De aceea, conversia și stocarea fototermică a energiei solare au utilizări practice doar în scopuri de climatizare.

Comparativ cu conversia și stocarea fototermică, conversia și stocarea fotochimică utilizînd sisteme fotocromice organice are următoarele caracteristici:

a) randament global de stocare de aproximativ două ori mai mic pentru sistemele fotochimice unice dar care se apropie de cel al conversiei și stocării fototermice în cazul utilizării sistemelor fotochimice multiple;

b) stocare de lungă durată (zile, săptămîni, luni) cu pierderi minime și care nu necesită nici un fel de precauțiuni de izolare termică față de mediul ambiant (simplitate constructivă și cost redus);

c) control perfect al furnizării de energie către consumator cu ajutorul declanșării catalitice a reacției exoenergetice;

d) capacitate de stocare de 200—500 kJ/kg, deci de circa 2—5 ori mai mare decît în cazul stocării sub formă de călduri latente de transformare de fază;

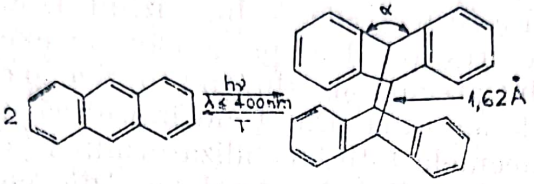
e) energia este furnizată consumatorului sub formă de căldură la temperaturi de 100—200°C și chiar 250°C, comparativ cu temperaturile de pînă la 100°C, utilizate practic în cazul conversiei și stocării fototermice în etapa actuală.

Această comparație între cele două procedee de conversie și stocare a fost efectuată din următoarele motive: pe de o parte aceste procedee au unele puncte comune, în special caracteristica stocării energiei sub formă de călduri latente; pe de altă parte, mai mult decît oricare dintre celelalte variante fotochimice, utilizarea sistemelor fotocromice organice tinde să depășească etapa de laborator pentru a intra în etapa tehnologică; în plus, de la bun început se va compara și va trebui să competi-

Scanned with OKEN Scanner

ționeze cu singura tehnologie solară care și-a dovedit viabilitatea, cea fototermică.

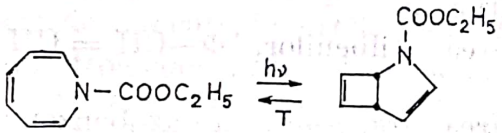
Revenind la problema limitelor energetice, să urmărim în ce măsură sistemele fotocromice organice reale pot satisface dezideratele (1) — (4) expuse în § II.1. Practic toate sistemele fotocromice organice studiate absorb puternic în UV mediu și apropiat și doar cîteva în regiunea vizibilă pînă la maximum $\lambda_g = 500$ nm cu valori mici ale absorbtivităților molare. Astfel, fotodimerizarea antracenului [13] în toluen la temperaturi mergînd aproape de punctul de fierbere al soluțiilor respective, are loc pînă la $\lambda_g = 400$ nm :



(II—2,1)

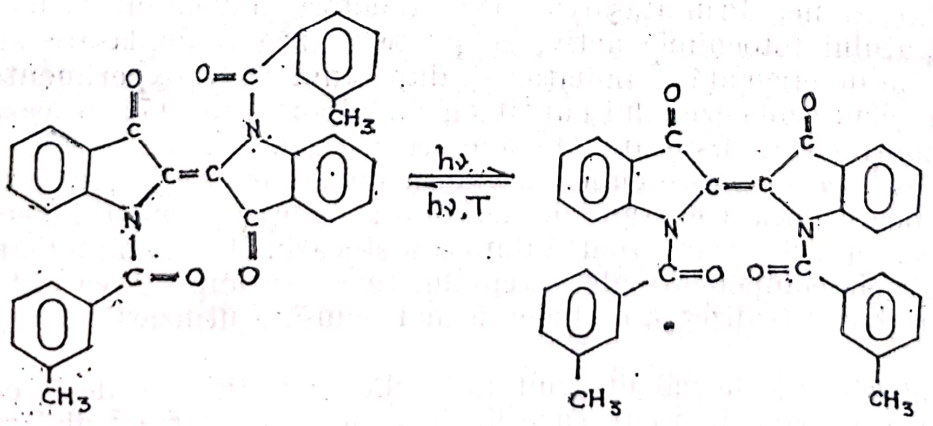
Derivații substituiți ai antracenului, cum sînt de exemplu 9-cianantracenul sau 9-cian-10-acetoxiantracenul, au lungimea de undă de prag [14] 400 nm $\leqslant \lambda_g \leqslant$ 500 nm. În cazul fotodimerizărilor în seria antracenului conversia și stocarea de energie au loc pe de o parte prin parțiala distrugere a conjugării în ciclurile mediane iar pe de altă parte, prin realizarea unei structuri tensionate. Astfel unghiul diedru în dimer este mai mic (134°) decît cel corespunzător în 9,10-dihidroantracen (145°), iar legăturile dintre pozițiile 9,9′ și 10,10′ sînt mai lungi (1,62Å) decît celelalte legături simple (1,54 Å).

1-Etoxicarbonil-1-H-azepina suferă un proces de ciclizare la iradiere cu lumină în domeniul spectral 325 nm $\leqslant \lambda \leqslant$ 460 nm, reacția termică inversă decurgînd convenabil la temperatura de 140°C [15].



(II—2,2)

Derivați ai indigoului dintre care menționăm N,N′-bis-(3-metilbenzoil) indigoul suferă o fotoizomerizare *trans* → *cis* aproape convenabilă utilizării pentru stocarea energiei solare în energie chimică [9] :



(II—2,3)

Izomerul *trans* absoarbe foarte puternic în domeniul spectral 500 nm $\leqslant$ $\leqslant \lambda \leqslant$ 650 nm($\varepsilon = 10^3 - 6 \cdot 10^3 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) dar destul de puternic și în

regiunile ultravioletului apropiat și vizibilului sub 500 nm, în condiții normale de temperatură. Izomerul *cis* este stabil mai multe ore la temperatura camerei, dar în orice caz nu poate servi pentru o stocare cu durata mai mare de o zi.

Exceptînd cazul derivaților indigoului care dealtfel nu se pretează unei stocări de energie solară de durată mare, ceilalți compuși organici utilizați ca sisteme fotocromice pentru conversia și stocarea energiei solare prezintă o acoperire mult prea redusă cu spectrul emisiei soarelui. De aceea, în toate aceste cazuri sînt utilizați fotosensibilizatori, care, prin transfer de energie către substratul ce suferă reacția fotocromică, realizează o deplasare substanțială a lungimii de undă de prag, λ_g, către centrul sau către limita roșie a spectrului vizibil. Esențiale devin în acest caz caracterul perfect reversibil al proceselor de excitare și dezexcitare a fotosensibilizatorului precum și calitățile optice și capacitatea de transfer către substrat ale acestuia. Dat fiind faptul că procesele cu transfer de energie de la moleculele fotosensibilizatorului la cele ale substratului sînt esențiale pentru dezvoltarea tehnologiei de conversie fotochimică și stocare a energiei solare, le vom acorda o extindere ceva mai mare într-un paragraf distinct.

Pentru moment interesează mai întîi cum sînt alese sistemele fotocromice, înțelegînd prin acestea atît compușii chimici cît și reacțiile fotochimice, astfel încît să se realizeze un optim de stocare de energie solară ca energie chimică.

Selecția reacțiilor. În exemplele prezentate mai înainte au fost ilustrate principalele clase de reacții utilizate în conversia și stocarea fotochimică a energiei solare cu ajutorul sistemelor fotochimice :

a) Izomerizările geometrice sînt în general eficiente, în sensul unor valori destul de mari ale randamentelor cuantice de reacție globale $\varphi = 0{,}1-0{,}8$ pentru iradierea directă sau fotosensibilizată. Din această clasă de reacții menționăm :

— fotoizomerizarea stilbenilor, $\Phi-CH=CH-\Phi$, bine studiată [16],

— fotoizomerizarea *trans→cis* a azobenzenului, $\Phi-N=N-\Phi$ [7, 8],

— fotoizomerizarea *trans → cis* a derivaților indigoului [9].

Aceste fotoizomerizări nu reușesc decît în situații particulare cum este cea a azobenzenului să atingă sau să depășească cu puțin o valoare de 50 MJ/kmol ai energiei stocate net. Prin atașarea unor cromofori convenabili la moleculele substratului fotochimic activ, se poate realiza o deplasare spre roșu a pragului de eficiență al radiației și, după cum arată experimentele efectuate în cazul azobenzenului cuplat cu metalporfirine [17], o ușoară creștere a valorii energiei stocate. O caracteristică generală a reacțiilor de fotoizomerizare *trans-cis* este cuplarea valorii relativ mici a energiei stocate cu o valoare mică a energiei de activare a reacției termice inverse, deci cu un caracter de relativ scurtă durată a stocării. În plus iluminarea activează ambele componente ale sistemului care se comportă ca sistem dublu fotocromic și realizează o eficiență mai redusă a utilizării radiației solare.

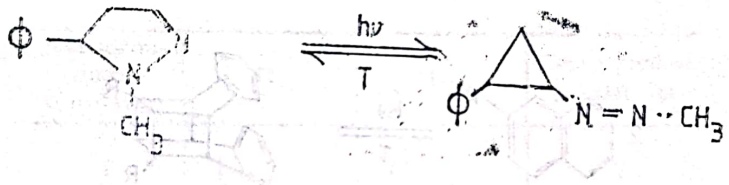
b) Izomerizările de valență sînt în medie mai eficiente decît cele *trans→cis* dar aproape în toate cazurile în condiții de fotosensibilizare ($\varphi = 0{,}4-0{,}7$). Chiar în aceste condiții, pînă în prezent nu s-a reușit o depășire a lungimii de undă de prag, $\lambda_g = 500$ nm. Acest inconvenient

Scanned with OKEN Scanner

se traduce printr-un randament global de stocare puțin mai mic de 10%, așa cum rezultă din curbele prezentate de Bolton pentru dependența lui η_{chem} de lungimea de undă de prag (§I.5, [64]). Acest fapt este deosebit de important deoarece arată că procesul mixt al conversiei și stocării de energie solară ca energie chimică nu este atît de critic dependent de lungimea de undă de prag cum este cel fotoelectric sau mai ales cel fototermic în domeniul 450 nm $\leqslant \lambda_g \leqslant$ 1000 nm. În consecință, deplasarea lungimii de undă de prag către optimum, λ_g = 750 nm, nu poate conduce la creșteri mai mari de 2—3% ale randamentului global al stocării. La eficiențe cuantice de reacție și de stocare apropiate de cele ale fotoizomerizărilor *trans*→*cis*, fotoizomerizările de valență permit stocarea unor cantități sensibil mai mari de energie. Astfel sînt cunoscute suficiente exemple de stocare a mai mult de 100 MJ/kmol. Acestor valori ridicate ale energiei stocate li se asociază valori ridicate ale energiei de activare a reacției termice inverse. În consecință, aceste reacții permit stocări de durată mare și nu mai puțin important, eliberarea energiei stocate sub formă de căldură la temperaturi curente cuprinse între 150 și 250°C, adică de interes și pentru alte aplicații decît cele de climatizare.

Fotoizomerizările de valență se clasifică la rîndul lor în :

— deplasări sigmatropice [18, 19] care constau în formări de cicluri mici și determină structuri puternic tensionate :



(II—2,4)

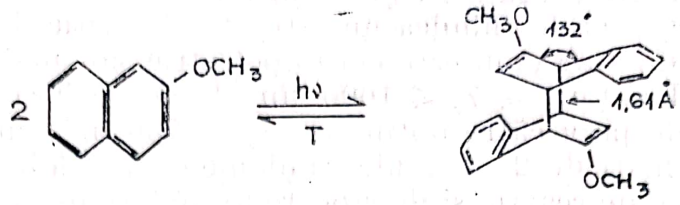
în care reacția termică inversă este puternic exotermă; nu au fost evaluate valorile energiei stocate în urma iradierii;

— reacții electrociclice [20] care conduc de asemenea la formare de cicluri mici, cum este cazul fotoizomerizării 1-etoxicarbonil-1H-azepinei (II—2,2), ce prezintă o bună fotocromicitate dar un randament cuantic extrem de redus (φ = 0,01) la excitare directă. Este posibil ca o inițiere fotosensibilizată a reacției fotochimice să fie mult mai eficientă. Cantitatea de energie stocată este de 43,5 MJ/kmol corespunzînd unei valori de 263 kJ/kg;

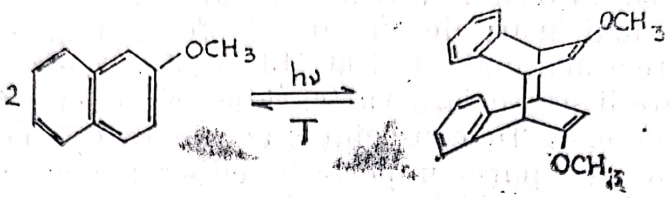
— cicloadițiile interne [20] constituie clasa cea mai bogată de reacții utilizate în studiul conversiei și stocării fotochimice de energie solară prin intermediul sistemelor fotocromice organice. Exemple tipice sînt fotodimerizările antracenului sau antracenilor substituiți [13], în soluții sau în fază solidă (II—0,1) la iradiere directă sau în prezență de fotosensibilizatori [21]. Randamentele cuantice în soluții la 80—137°C, sînt apropiate de 0,25.

Capacitatea de stocare a diantracenului este de 35 MJ/kmol, corespunzînd unei valori de 100 kJ/kg, în domeniul de temperaturi 220—250°C. Capacitățile de stocare ale derivaților substituiți sînt pentru 9-cianantracen, 83,6 MJ/kmol (206 kJ/kg) în domeniul de temperaturi 127—162°C și pentru 9-cian-10-acetoxiantracen, 82 MJ/kmol (157 kJ/kg) în domeniul de temperaturi 37—65°C. Fotodimerizările în seria naftalenului au loc direct cu radiații din domeniul ultraviolet apropiat, $\lambda \sim 370$ nm, dar probabil și prin fotosensibilizare. Randamentele cuantice globale sînt mai

mici decît în seria antracenului, emisia de fluorescență competiționînd eficient cu fotodimerizarea. 2-Metoxinaftalenul conduce la două tipuri de dimeri [22, 23]:

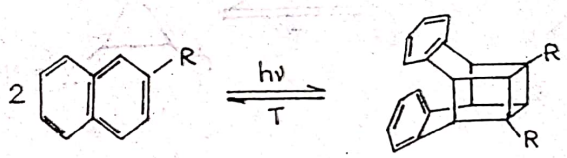


(II—2,5)



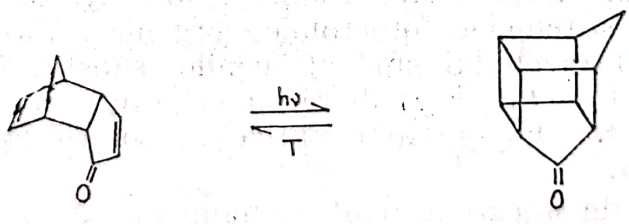
(II—2,6)

Fotodimerul stochează 57 MJ/kmol (150 kJ/kg) pentru procesul (II—2,5) eliberînd energia stocată în domeniul de temperaturi 150—210°C și 63 MJ/kmol (198 kJ/kg) pentru procesul (II—2,6), eliberînd energia stocată în domeniul de temperaturi 170—230°C. Derivații R-substituiți ai naftalenului (R = $COOC_4H_9$, R = CN), conduc la fotodimerizare și cicloadiție [24]:



(II—2,7)

Produsul de reacție pentru R = $COOC_4H_9$ stochează 189 MJ/kmol (414 kJ/kg) eliberînd energia stocată în domeniul de temperaturi 190—260°C iar cel corespunzător lui R = CN stochează 136 MJ/kmol (477 kJ/kg) eliberînd energia stocată în domeniul de temperaturi 170—270°C. Reacția (II—2,7) este caracterizată de o stocare pe timp nedefinit și un excelent fotocromism. O reacție cu caracteristici convenabile este fotociclizarea diciclopentadien-1-onei [10, 25] care are loc la iradiere directă cu lumină din ultravioletul mediu și apropiat, 330 nm $\leqslant \lambda \leqslant$ 380 nm, în solvenți organici, cu randamente cuantice mari, $\varphi = 0{,}4$:

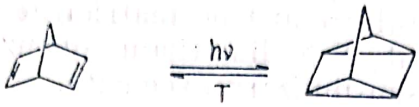


(II—2,8)

Produsul de reacție stochează 68,6 MJ/kmol (470 kJ/kg) dar eliberarea acestei energii pe cale pur termică necesită temperaturi de aproape 300°C la care produsul se degradează. Utilizarea catalizatorilor de rhodiu, cum este $Rh_2(CO)_4Cl_2$, conduce la refacerea aproape totală a reactantului la temperaturi de 140—180°C, dar cu oarecare descompunere a catalizatorului. Cea mai promițătoare clasă de fotociclizări este cea a norbornadie-

Scanned with OKEN Scanner

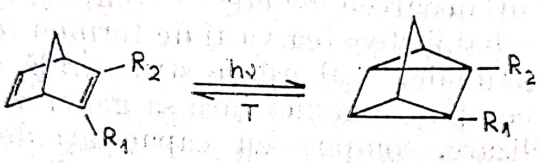
nelor [26—28] asupra cărora s-au efectuat numeroase studii cu rezultate nepublicate încă :



(II—2,9)

Izomerizarea norbornadienei la cvadriciclan în fază gaz la 25°C are loc cu radiații ultraviolete pentru excitarea directă sau cu radiații ultraviolete și vizibile, $\lambda_g = 420$ nm, în cazul utilizării fotosensibilizatorilor. Eficiența fotosensibilizării este foarte bună chiar pentru fotosensibilizatori relativ banali și conduce la randamente cuantice de reacție apropiate de unitate. Interesul maxim îl suscită însă capacitatea de stocare neobișnuită a cvadriciclanului, 88 MJ/kmol (960 kJ/kg). Din această cauză reacția aceasta a făcut obiectul unei analize atente atît asupra norbornadienei ca atare, cît și asupra norbornadienelor substituite.

Astfel au fost explorate fotociclizările :



(II—2,10)

în care

Norbornadiene substituite	R_1	R_2	Cvadriciclani substituiți
1	H	H	2
3	H	$COOCH_3$	4
5	COOH	COOH	6
7	$COOCH_3$	$COOCH_3$	8
9	$COOCH_3$	C_6H_5	10

ce decurg practic perfect analog. Cîteva date esențiale din punct de vedere energetic sînt prezentate în tabelul II—I [12], incluzînd date relativ noi ale lui Hautala [29] privind fotosensibilizarea eterogenă cu cetone aromatice, rezultatele lui Kutal [30—33] privind sensibilizarea omogenă cu săruri de Cu(I) precum și date termochimice privind energiile stocate în produșii de reacție [11, 28, 34].

Tabelul II—1

Date asupra izomerizării norbornadienelor

Reacție	Sensibilizator	λ_g (nm)	Randament cuantic	Energie stocată (kcal/mol)
1→2	ArCOAr	420	0,7	26,7
	P—ArCOAr	420	0,6	
	CuCl	330	0,4	
	$Cu(PPh_3)_2BH_4$	330	0,2	
7→8		320	0,5	18,5
9→10		360	0,6	23,0

Deși au fost explorate mai multe posibilități, se pare că reacția 1→2 întrunește cele mai bune caracteristici energetice și s-a încercat o îmbună-

Scanned with OKEN Scanner

tăţire a procesului de fotosensibilizare prin utilizarea fotosensibilizatorilor în fază eterogenă, suportaţi pe cuarţ sau grefaţi pe matrici de polimer [35]. S-a găsit că în cazul grefării pe matrici de polistiren preformat ca perle, fotosensibilizatorul N,N-dimetilaminobenzofenona a condus la randamente cuantice de sensibilizare excelente, $\varphi = 0{,}8$, dar proprietăţile optice şi stabilitatea fotochimică a acestuia sînt slabe. În cazul suportării pe plăci de cuarţ, randamentul cuantic al fotosensibilizării este redus, $\varphi = 0{,}2$, dar proprietăţile optice şi stabilitatea fotochimică a fotosensibilizatorului sînt bune.

Din examinarea datelor prezentate în §II.1 rezultă cîteva criterii şi concluzii utile în abordarea unor sisteme fotocromice organice noi, pentru conversia şi stocarea energiei solare, de aceea trebuie făcute cîteva menţionări importante :

— Vor fi examinate preponderent reacţiile de fotoizomerizare însoţite de modificări majore de structură, în special cele care generează tensionări de legături, modificări de unghiuri de valenţă. Acestea sînt candidaţii cei mai interesanţi deoarece generează compuşi cu capacităţi de stocare mari şi foarte probabil stocarea va fi de termen lung. Deşi în prezent se fac doar încercări timide, o abordare structurală a problemei va permite proiectarea de compuşi organici care să genereze, la iradiere directă sau prin fotosensibilizare, compuşi cu capacităţi de stocare ridicate şi energii de activare ale reacţiei termice inverse suficient de mari pentru a asigura o stocare de lungă durată.

— Vor fi selectaţi acei termeni de serie care prezintă maximum de capacitate de stocare pro mol de produs de reacţie şi minimum de masă molară. Aceasta asigură din punct de vedere practic maximum de *capacitate de stocare specifică* (kJ/kg).

— Urmează alegerea reacţiilor fotocromice ce decurg cu maximum de randament cuantic şi utilizează cel mai bine radiaţia solară. Deşi s-ar părea la prima vedere că acest criteriu este mai sever, la o examinare mai atentă rezultă că atît spectrul de acţiune fotochimică (lungimea de undă de prag, λ_g) cît şi valoarea randamentului cuantic de reacţie nu reprezintă parametri mai critici decît capacitatea de stocare specifică ; ambele pot fi îmbunătăţite prin alegerea unor condiţii convenabile de iradiere, prin mici modificări structurale şi mai ales prin selectarea atentă a fotosensibilizatorilor.

— Examinarea caracterului fotocromic al sistemului este absolut necesară pentru a asigura reacţiei şanse de acceptare din punct de vedere tehnologic.

— În evaluarea capacităţilor de stocare este util să se facă mai puţin apel la datele termochimice tabelate deoarece ele nu pot furniza decît estimări foarte aproximative ale entalpiei de reacţie a procesului pur termic, în condiţiile concrete de temperaturi variabile în cursul livrării de energie către consumator. Este util de reţinut că datele de capacitate de stocare prezentate mai înainte se referă de fapt la variaţiile de entalpie *măsurate în cursul procesului exoenergetic* $B \rightarrow A$ (II—0,1) *iar nu la cele stocate propriu-zise*. Aceste date au fost furnizate prin utilizarea metodelor calorimetrice diferenţiale de baleiaj şi prin fotocalorimetrie [8, 21, 25, 36]. Ultima dintre acestea constă în iradierea simultană a unei probe inerte fotochimic şi a sistemului de studiat, la absorbţie egală, şi urmărirea efectului termic produs în proba de studiat comparativ cu cea inactivă fotochimic. Metoda nu pretinde o aparatură complexă sau de

Scanned with OKEN Scanner

performanțe ridicate. Datele obținute pentru variația de entalpie „stocată", ΔH, sînt utilizate ca atare s-au pentru evaluarea *factorului* Q propus de Calvert pentru a aprecia semnificativ eficiența globală a conversiei și stocării de energie [12]:

$$Q = 100\Delta H\varphi/E_{h\nu} \ \% \qquad (II-2,11)$$

unde $E_{h\nu}$ este energia absorbită ce corespunde unui Einstein de radiație (kJ/kmol). Pentru radiații policromatice se estimează $E_{h\nu}$ mediu sau se definește Q_{mediu} prin analogie cu mărimile medii definite în I—5. De exemplu pentru azobenzen [8] datele fotocalorimetrice referitoare la fotoizomerizarea *trans*→*cis* a acestuia la iradierea cu lumină verde, $\lambda = 546$ nm, au condus la o valoare $Q = 10\,\%$, ceea ce indică o capacitate de stocare propriu-zisă bună, deoarece energia net eliberată după stocare reprezintă 10 % din energia radiantă absorbită aparent. Factorul Q definit de Calvert permite o triere foarte expeditivă a reacțiilor fotocromice cu șanse de a trece proba severă a capacităților de stocare mari.

— La ora actuală există doar foarte puține date despre randamentele cuantice de reacție reale sau aparente care să fi fost măsurate în condiții similare celor dintr-un reactor solar (radiație policromatică, temperaturi de 50°C, gamă variată de concentrații și produși). De aceea, datele exacte de randamente cuantice din literatură, determinate în scopul stabilirii mecanismelor de reacție, pentru lungimi de undă fixe, au valoare exclusiv orientativă pentru conversia și stocarea de energie solară.

— În alegerea sistemelor fotocromice organice după criterii energetice nu trebuie absolutizată condiția capacității de stocare maximă. Astfel, dacă trebuie să alegem între două reacții fotocromice, una avînd valori maxime pentru capacitatea de stocare și pentru energia de activare a reacției termice inverse iar cealaltă avînd capacitatea de stocare ceva mai modestă dar și o energie de activare substanțial micșorată în raport cu prima reacție, vom prefera a doua reacție deoarece va furniza mai multă energie netă decît prima. Pe de altă parte în dorința de obținere a unei eliberări nete mari de energie, trebuie să ținem cont totuși, de sacrificiul pe care-l impune o barieră cinetică eficace, adică să acceptăm deliberat o pierdere în capacitatea de stocare dacă interesează o stocare de lungă durată.

— Asimilarea într-o primă aproximație a sistemului fotocromic cu o mașină termică funcționînd între temperatura T_1 pentru procesul endoenergetic A→B sub iradiere și temperatura T_2 pentru procesul exoenergetic B→A, permite, după Sasse [11], să se aprecieze ca mai eficientă eliberarea de energie sub formă de căldură la temperatură ridicată decît la temperatură mai joasă; singura condiție care se impune în acest caz este ca pierderile termice în dispozitivul de conversie și stocare să nu depășească valori modeste comparativ cu efectele termice proprii sistemului fotocromic utilizat. Practic trebuie tatonată valoarea lui T_2 pentru care eficiența globală descrisă de factorul Q al lui Calvert este maximă în dispozitivul dat.

II.3. Aspecte privind procesul de fotosensibilizare

Am specificat în §II—1 că, datorită absorbției foarte reduse în vizibil a compușilor organici ce suferă reacții fotocromice cu stocare de energie, un rol

Scanned with OKEN Scanner

deosebit de important îl are natura și calitățile optice și fotochimice ale fotosensibilizatorului precum și mecanismul procesului cu transfer de energie de la moleculele fotosensibilizatorului la cele ale substratului. Alegerea corectă a sensibilizatorului poate avea, după cum am arătat în paragraful precedent, consecințe favorabile din punctul de vedere al criteriilor energetice.

În ceea ce privește selecția mecanismelor, reacțiile de izomerizare fotosensibilizată care interesează modul de conversie și stocare studiat decurg prin două tipuri de mecanisme : mecanisme implicînd formare de exciplecși și mecanisme prin transfer de energie de la starea de triplet a fotosensibilizatorului.

a) Izomerizarea cu formare de exciplecși a fost evidențiată în reacțiile de izomerizare geometrică a dienelor conjugate [37, 38] și ciclopropanilor [39] și izomerizarea optică a sulfoxizilor [40]. Calcule de orbitale moleculare efectuate de Jones și Chiang (trimiteri incluse în [12]), au relevat că, în cazul dienelor perturbate de donori sau acceptori puternici de electroni excitați, are loc o creștere semnificativă, de aproximativ 25 %, a ordinului de legătură π transanulară. Astfel, izomerizarea ar putea decurge conform schemelor din figura II—2. Schemele a) și b) reprezintă o fotosensibilizare redox cu formarea unui *complex de întîlnire* de tip donor-acceptor de electron excitat, un exciplex EDA. Astfel de fotoizomerizare se pare că are loc în cazul fotosensibilizării cu compuși de Cu)I) a norbornadienelor.

Considerarea acestui mecanism de fotoizomerizare a avut consecințe practice imediate în selectarea pentru scopuri de stocare de energie a unor diene industriale, cum este de exemplu diciclopentadiena și a unor posibili fotosensibilizatori. Prin alegerea unor acceptori de electroni puternici cum sînt 1,4-dicianbenzenul, 9,10-dicianantracenul,

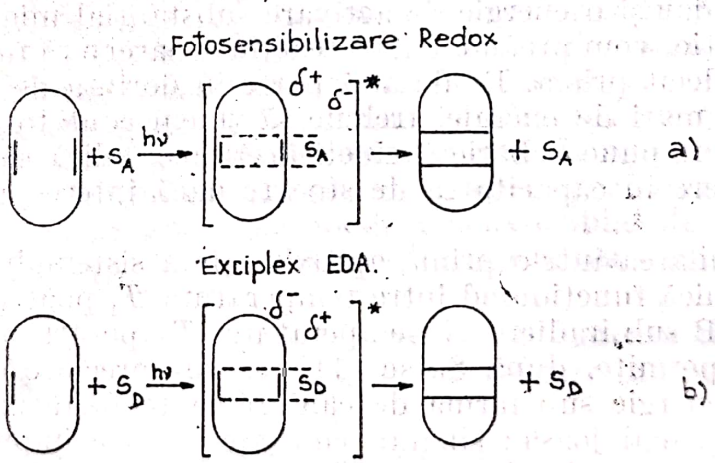


Fig. II—2. — Izomerizare cu fotosensibilizare redox.

1-ciannaftalenul și 9-cianantracenul, avînd potențiale de reducere $-0{,}82\text{V} \leqslant E_{1/2} \leqslant -1{,}80$ V față de electrodul de calomel și maxime de absorbție 290 nm $\leqslant \lambda_{max} \leqslant 400$ nm, s-a urmărit variația constantelor de viteză Stern-Volmer k_q, de stingere a fluorescenței acestora cu diversele diene industriale și, cum era de așteptat dealtfel, s-a constatat scăderea vitezelor de stingere cu micșorarea caracterului donor al dienelor. Figura II—3 ilustrează bine acest efect pentru norbornadienă, diciclopentadienă, ciclooctadienă, limonen și un aduct al butadienei [11]. Dician-

Scanned with OKEN Scanner

benzenul este cel mai bun fotosensibilizator în concordanță cu caracterul său de acceptor puternic de electroni. Totodată, oricare dintre fotosensibilizatorii menționați are eficiență maximă pentru dienele cu caracter reducător puternic. Toate dienele studiate sînt fotosensibilizate deși cu eficiențe diferite, independent de domeniul energiei de excitare utilizat (68—90 kcal/Einstein).

Formarea exciplecșilor dintre dienele donoare și fotosensibilizatorii acceptori de electroni a fost evidențiată direct prin apariția unei noi emi-

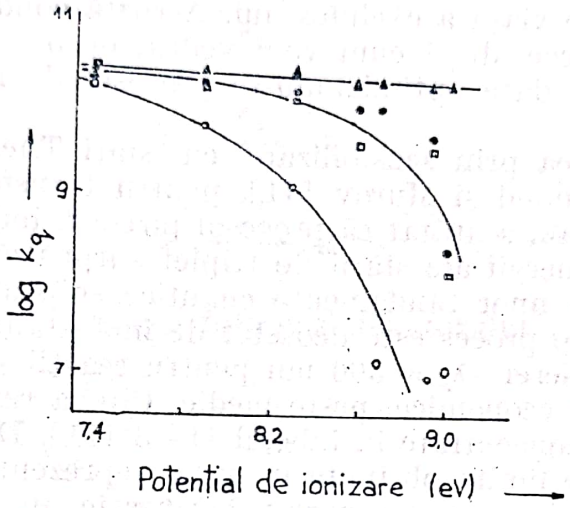


Fig. II—3. — Variația constantelor de viteză ale stingerii fluorescenței unor nitrili aromatici, funcție de potențialul de ionizare al unor stingători de tip dienă:
▲ — 1,4-dicianbenzen, 2,7 V; ● — 9.10-diciantracen, 2,1 V;
□ — 1-ciannaftalen, 2,1 V; ○ — 9-cianantracen, 1,4 V.

sii mai slabe și deplasată spre roșu, simultan cu stingerea fluorescenței acceptorului de electroni, cînd experimentele de stingere s-au efectuat în solvenți nepolari cum este ciclohexanul. Aceste date nu au fost susținute de emisia deplasată spre roșu și lipsită de structură care trebuia să apară în solvenți polari în același gen de experimente. Aceasta se datorează probabil faptului că în solvenți polari are loc fotodisocierea ionică a exciplexului. Tabelul II—2 prezintă valorile constantelor de viteză ale stingerii fluorescenței unor sensibilizatori donori de electroni de către norbornadienele 7 și 9 substituite (II—2,10) [11]. Deși în acest caz nu este exclusă participarea unui transfer de energie de rezonanță, totuși am avea

Tabelul II—2

Constantele de viteză ale stingerii fluorescenței, k_q ($M^{-1} \cdot s^{-1}$), pentru diverse perechi fotosensibilizator-substrat

Sensibilizator	Acceptor	
	7	9
2-Metoxinaftalen	$6,4 \times 10^9$	$5,2 \times 10^{10}$
2,6-Dimetoxinaftalen	$9,7 \times 10^9$	$9,6 \times 10^9$
1,4-Dimetoxiantracen	$6,4 \times 10^9$	$1,9 \times 10^9$
9,10-Dimetilantracen	$1,0 \times 10^9$	$0,8 \times 10^9$

Scanned with OKEN Scanner

situația exact inversată a unei izomerizări prin exciplecși EDA cu fotosensibilizator donor, în raport cu cea descrisă de figura II—3.

Realizarea unor izomerizări de diene via exciplecși EDA pretinde îndeplinirea a două condiții :

1) existența în molecula sensibilizatorului a unor poziții reactive care să promoveze formarea exciplexului, condiție relativ ușor de satisfăcut ;

2) necesitatea acoperirii orbitalelor din diena substrat astfel încît să se poată realiza o legătură transanulară în intervalul de timp corespunzător duratei de viață a exciplexului. Această condiție este mai greu de îndeplinit deoarece, după cum vom vedea, de obicei se pleacă de la reacții și substanțe date optimizîndu-se procesul de izomerizare și mai rar invers.

b) Izomerizarea prin sensibilizare cu stări Thexi de triplet, evidențiată de Hammond și Murov [41], pentru transformarea norbornadienei în cvadriciclan, a arătat că procesul poate fi indus și influențat de sensibilizatori cu energii ale stării de triplet surprinzător de mici (<60 kcal/mol), în ciuda unor randamente cuantice substanțial reduse. Existența unui astfel de proces este deosebit de importantă deoarece ar permite depășirea barierei $\lambda_g = 500$ nm pentru reacții și compuși cu calități de stocare sau economice, peste medie. Cîteva rezultate preliminarii în acest sens sînt concentrate în tabelul II—3 [11]. Datele dintre paranteze indică valorile limită obținute în urma reprezentărilor $1/\varphi = f(1/c)$, unde c este concentrația acceptorului de energie, în speță substratul ce izomerizează.

Tabelul II—3

Sensibilizarea de către starea de triplet a izomerizării dimetil-2,3-norbornadien carboxilatului, în benzen

Sensibilizator	E_T (kcal/mol)	λ_g (nm)	φ
Benzofenonă	68	366	0,6 (0,7)
Fluorenonă	53	366	0,6
Camforchinenă	50	435	0,3
		480	0,3 (0,6)
Acridin orange	48	366	0,008 (0,2)

Pentru norbornadiena simplă, 1, vitezele de stingere ale sensibilizatorului și randamentul cuantic al fotoizomerizării suferă o scădere rapidă pentru sensibilizatori cu energii a stărilor de triplet sub $E_T = 68$ kcal/mol [29, 41]. Aceasta corespunde unei lungimi de undă de prag, $\lambda_g =$ 440 nm. Pentru norbornadiena 3-substituită, această scădere corespunde valorii $E_T = 58$ kcal/mol, deci unei lungimi de undă de prag $\lambda_g =$ 498 nm, conform datelor lui Gorman și Rodgers [42]. Datele lui Sasse [11] indică pentru norbornadiena 7-substituită, o valoare minimă $E_T =$ 50 kcal/mol, deci o lungime de undă de prag, $\lambda_g = 570$ nm.

O trăsătură comună a transferului de energie triplet-triplet de la fotosensibilizator la substrat pentru norbornadiene este caracterul endoterm al transferului de energie. Astfel, estimări prudente ale energiei stărilor excitate de triplet a norbornadienelor indică valori mai mari de 70 kcal/mol [43], care, comparate cu valorile de prag E_T 68, 58, 50 kcal/mol

ale fotosensibilizatorilor indică o activitate termică eficientă a proceselor de fotoizomerizare a norbornadienelor. Concluzia acestora are implicaţii practice importante. Astfel, reacţia directă A→B acţionată de lumina solară poate fi condusă la temperaturile curente din reactoarele solare (~ 50°C) care nu stînjenesc, ci dimpotrivă facilitează transferul de energie. Schema de reacţie corespunzătoare acestor procese poate fi scrisă astfel :

$$^3S + A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} S + {}^3A \qquad (II-3,1)$$

$$^3S \xrightarrow{k_3} S \qquad (II-3,2)$$

$$^3A \xrightarrow{k_4} B \qquad (II-3,3)$$

Creşterea de energie a tripletului fotosensibilizatorului va fi dată de relaţia [44] :

$$\Delta E_T = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{RT} \qquad (II-3,4)$$

unde k_1, k_2 sînt constantele de viteză ale proceselor reversibile de transfer de energie (II—3,1) iar T este temperatura mediului de reacţie.

Fenomenul activării termice a procesului cu transfer de energie de la tripletul fotosensibilizatorului la cel al substratului, asociate cu durate relativ mari de viaţă ale acestora, poate facilita deplasarea lungimii de undă de prag, λ_g, către regiunea spectrală foarte convenabilă energetic, 500—600 nm. Radiaţia solară care nu este absorbită de fotosensibilizator dar încălzeşte mediul de reacţie, poate mări atît randamentele cuantice şi deci factorul Q al lui Calvert, cît şi vitezele de stocare a energiei.

II.4. Limitări datorate vitezelor de stocare şi limitări de ordin tehnologic şi economic

În principiu, vitezele de stocare depind de randamentul cuantic global de reacţie φ, de fluxul radiant incident pe receptor ($E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$), de geometria, calităţile optice ale receptorului şi modului de reacţie. Este firesc ca vitezele de stocare să crească pentru creşteri sensibile ale lungimii de undă de prag, λ_g, dar trebuie subliniat faptul că fluxuri radiante puternice de lungimi de undă mari şi deci mai puţin active fotochimic, nu produc modificări atît de importante ale vitezelor de stocare ca acelea determinate de fluxuri radiante modeste de radiaţii cu lungimi de undă mai mici deci mai eficiente fotochimic.

Este dificil să se facă aprecieri cantitative privind tipul de dependenţă funcţională a vitezelor de stocare de parametrii menţionaţi mai sus, pentru reactoarele solare sau valorile acestora. Problema trebuie

Scanned with OKEN Scanner

rezolvată pentu fiecare tip de reactor solar și sistem fotocromic în parte. În acest sens, elementele de cinetică fotochimică globală prezentate în capitolul I pot constitui un punct de plecare în dezvoltarea cantitativă a cineticii stocării energiei în reactoare de geometrie și caracteristici dinamice în prealabil stabilite. Sasse [11] prezintă rezultatele privind limitele superioare ale vitezelor de stocare fotochimică, probabil evaluate pentru condiții statice ideale, pentru un număr de patru corpuri, două greutăți moleculare și două capacități de stocare specifice în condițiile iradierii pe intervale spectrale de 50 nm în domeniul 300 nm $\leqslant \lambda_g \leqslant$ 500nm. Tabelul II—4 prezintă aceste limite. Comparînd datele tabelului II—4 cu vitezele curente de stocare a energiei solare de către plante,

Tabelul II—4

Limite superioare ale vitezelor de stocare de energie în sisteme fotocromice organice ($kJ \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)

Domeniu spectral (nm)	Condiții de insolație	ΔH = 200 kJ/kg		ΔH = 400 kJ/kg	
		M = 100 kg/kmol	M = 300 kg/kmol	100 kg/kmol)	300 kg/kmol
300—350	AM 1	5	16	11	32,5
	AM 2	3,5	11	7	21
350—400	AM 1	12	35	23	70
	AM 2	9	28	19	56
400—450	AM 1	21	62	42	124,5
	AM 2	18	55	37	110
450—500	AM 1	27	82	54	163
	AM 2	25	74,5	50	148

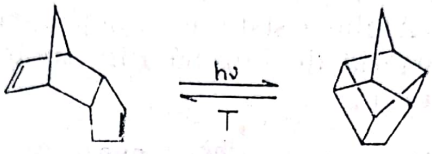
96—128 $kJ \cdot m^{-2} \cdot zi^{-1}$, se poate efectua un calcul estimativ al avantajelor pe care le prezintă sistemele fotochimice organice. O expunere de 5 ore a unui sistem ce stochează 400 kJ/kg la o masă molară de 300 kg/kmol în domeniul 350—400 nm la o insolație AM 2 conduce la circa 300 $kJ \cdot m^{-2}$ în timp ce planta va stoca 100 $Jk \cdot m^{-2}$ pe zi de 8 ore expunere la soare. Atribuind o eficiență de stocare de 33 %, rezultă doze de energie stocate egale pentru planta și sistemul fotocromic. În realitate, energia stocată de 1 kmol de substanță fotocromică activă depășește de cîteva ori energia stocată de plantă dacă se ia în considerare întreg domeniul spectral absorbit, chiar dacă eficiențele de stocare ar fi de două ori mai mici. Avantajul stocării de energie de către plante rezidă în faptul că eliberarea acestei energii prin ardere, furnizează căldură la temperatură înaltă aptă de a fi transformată în lucru mecanic util. Dacă vitezele de stocare a energiei solare în sistemele fotocromice organice nu pot fi decît parțial controlate, vitezele de eliberare a energiei stocate pot fi bine controlate atît termic cît și catalitic. În §II—2 s-a arătat că pentru unele sisteme fotocromice reacția termică inversă decurge cu viteze convenabile în jur de 200°C și uneori chiar peste 250°C. Rațiuni de ordin tehnologic care cer ca sistemele fotocromice să nu sufere degradări ireversibile sensibile, cel puțin 100 cicluri, impun ca temperaturile de eliberare a energiei stocate să fie mai mici de 200°C în marea majoritate a cazurilor. Aceasta

Scanned with OKEN Scanner

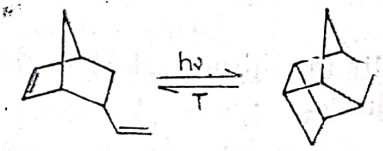
impune folosirea catalizatorilor. Cei mai eficienți catalizatori s-au dovedit cei acizi și în cazul particular al norbornadienei metalele tranziționale, cum este cobaltul.

O limitare de ordin tehnologic este utilizarea unor compuși deja preparați industrial și care să poată fi manipulați, stocați și transportați convenabil fără precauții speciale și fără riscuri de toxicitate. Alăturată limitării de ordin economic enunțată la începutul capitolului, a determinat o opțiune fericită în alegerea substanțelor de lucru.

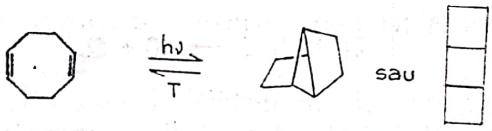
Alături de norbornadienă au fost investigate și socotite ca substanțe probabile următoarele substanțe care generează cicloadiții la excitare directă sau prin fotosensibilizare.



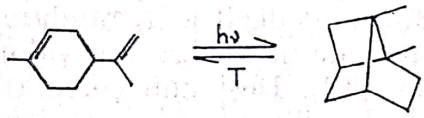
(II—4.1)



(II—4,2)



(II—4,3)



(II—4,4)

Dintre acestea, cele mai convenabile par a fi diciclopentadiena (II—4,1) care este obținută în cantități mari la cracarea hidrocarburilor, al cărei preț la nivelul anului 1976 era de 0,25 $/kg și limonenul (II—4,4) care este produs rezidual în industria citricelor cu un preț la nivelul aceluiași an de 0,17 $/kg. Diciclopentadiena are o toxicitate mică (100 ppm) și este perfect stabilă la 120°C, cînd are loc reformarea ei din produsul reacției fotochimice. Limonenul este netoxic și necancerigen fiind procurabil în mari cantități. Reacțiile fotochimice ale acestor doi produși sînt apte să stocheze, după unele estimări [25], circa 120 kJ/kg iar reacțiile inverse generatoare de căldură sînt catalizate de metale tranziționale. Fără a avea capacități de stocare mari, substratele (II—4,1) și (II—4,4), prezintă avantaje tehnologice și economice care le conferă un interes apreciabil pentru utilizarea lor în conversia și stocarea fotochimică de energie solară.

Un loc aparte îl ocupă derivații indigoului. Conform studiului întreprins de Schwerzel [9], fotoizomerizarea *trans*→*cis* a acestor compuși, fără a fi caracterizată de capacități mari de stocare și permițînd doar stocări de scurtă durată (circa 10 ore) este în mod particular aptă să îmbunătățească performanțele convertizorilor fototermici de energie. În-

tr-un convertizor mixt fototermic-fotochimic, utilizarea reacţiilor de foto-izomerizare *trans*→*cis* a unor derivaţi de indigo, poate creşte cu un factor de 1,24—1,30 randamentele de conversie a energiei solare în căldură.

II.5. Alte sisteme de conversie şi stocare înrudite

Toate aceste sisteme organice fotocromice, oricît de tentante ar fi pentru conversia şi stocarea simultană a energiei solare, vor trebui probabil să concureze cu unele sisteme fotocromice anorganice cum ar fi cele în care sînt implicaţi ionii $FeBr_2^+$ [45, 46] dar mai ales specia cu greutate moleculară mică NOCl[47 a]. Ambele sisteme funcţionează în regim fotocromic simplu (vezi §I—3.2), reacţia de lumină fiind o fotodisociere ilustrată în cazul NOCl prin procesul :

$$2NOCl \xrightarrow{h\nu} 2NO + Cl_2 \qquad (II-5,1)$$

al cărui mecansim stabilit încă din anul 1930 de către Kistiakowsky [48] comportă reacţiile în lanţ :

$$\begin{cases} NOCl \xrightarrow{h\nu} NO + Cl & (II-5,2) \\ Cl + NOCl \rightarrow NO + Cl_2 & (II-5,3) \end{cases}$$

Ambele sisteme au o absorbţie destul de puternică pînă la lungimi de undă mari, $\lambda \sim 650$ nm, spectrul de acţiune fotochimică întinzîndu-se pînă la $\lambda = 635$ nm. Mai mult decît atît, randamentele cuantice de reacţie, cel puţin pentru clorura de nitrozil, ating valori mari : 2 în fază gaz şi respectiv 1 în soluţii de CCl_4. Deşi unii cercetători [49] şi-au exprimat îndoieli justificate privind utilizarea acestor sisteme în conversia şi stocarea de energie solară, examinarea atentă a fotochimiei NOCl pare să readucă în actualitate acest sistem. Astfel, caracteristicile spectroscopice şi fotochimice ale NOCl[48, 50] au confirmat existenţa unui mecanism de tip reacţie înlănţuită, cu participarea atomilor de halogen $Cl(^2P_{2/3,1/2})$ pentru orice lungime de undă din spectrul de absorbţie al substanţei pînă sub $\lambda = 760$ nm.

Basco şi Norrish [51], prin studiile de fotoliză fulger întreprinse asupra NOCl şi NOBr au evidenţiat faptul că molecula de oxid de azot, rezultată în urma fotodisocierii, este înalt excitată vibraţional, $NO(X^2\Pi, v'' \leqslant 11)$, confirmînd ipoteza conform căreia o importantă fracţie din surplusul de energie al cuantei absorbite, $|E - E_g|$, este trecută ca energie de vibraţie a moleculei NO.

Fotoliza NOCl a fost luată în considerare serios pentru conversia şi stocarea de energie solară încă din anul 1959 [52] dar interesul pentru acest sistem a scăzut rapid şi doar în ultimii ani [47 a] înalta capacitate de stocare a sistemului a resuscitat preocupările cercetătorilor. Astfel, produşii de fotoliză, NO şi Cl_2 se separă uşor prin dizolvare selectivă în CCl_4 (clorul se solvă pînă la concentraţii destul de mari, iar NO nu se

Scanned with OKEN Scanner

solvă) și pot fi depozitați în compartimente separate. Caracteristicile reacției inverse pur termice :

$$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl \qquad (II-5,4)$$

sînt : $\Delta G = -40$ kJ/mol Cl_2 ; $\Delta H = -80$ kJ/mol Cl_2. Aceasta asigură o capacitate de stocare de cel puțin 1000 kJ·kg^{-1}, comparabilă, dacă nu mai bună decît a celui mai bun sistem organic cunoscut, norbornadiena (960 kJ·kg^{-1}). În plus sistemul cu NOCl nu necesită fotosensibilizare și nici sisteme catalitice de eliberare a energiei stocate.

Estimări modeste a eficienței stocării au indicat valoarea 4% dar în condiții mai îngrijite valoarea poate crește la 7% sau mai mult [47 a]. Există deci actualmente părerea că sistemul fotocromic cu NOCl este încă departe de a fi epuizat din punctul de vedere al conversiei și stocării de energie solară. Utilizat în celule fotoelectrochimice de tip fotoregenerativ, sistemul a furnizat (pe baza valorii lui ΔG) o tensiune în gol $U_0 = 210$ mV și un curent de scurtcircuit $I_{sc} = 8{,}1$ mA·cm^{-2} [52]. Iată deci un sistem fotocromic anorganic, funcționînd după un mecanism disociativ care se prezintă ca un concurent cu serioase șanse de reușită al sistemelor fotocromice organice prezentate anterior pentru conversia și stocarea de energie solară.

Utilizarea energiei solare în sistemele de compuși organici a dobîndit recent o nouă orientare și anume : nu conversia și stocarea cu posibilitate de eliberare ulterioară a energiei solare, ci în primul rînd economia de energie care rezultă în procesele fotochimice industriale prin substituirea surselor convenționale cum ar fi lămpi cu vapori de mercur de înaltă, medie sau joasă presiune, lămpi cu arc de xenon și altele, importante consumatoare de energie electrică, cu radiația obținută direct de la soare sau eventual concentrată. Procedeul nu este deloc original. La nivelul perioadei de pionierat în fotochimie, soarele era una dintre sursele foarte importante de radiație care producea reacții fotochimice în special în sisteme organice, iar procedeele de înălbire a pînzeturilor prin expunere îndelungată la soare, sau de obținere prin fotooxidare cu lumină solară a unor coloranți, au fost primele tehnologii fotochimice solare.

Deși sinteza fotochimică utilizînd radiația solară nu se încadrează perfect obiectivului declarat al acestei secțiuni a lucrării, ea trebuie luată în considerare cel puțin din două motive cît se poate de întemeiate :

a) Sinteza fotochimică cu radiații solare, reprezintă o conversie a energiei solare în energie chimică și totodată o stocare a acesteia chiar dacă scopul ultim nu este utilizarea energiei astfel stocate. Esențial este faptul că rezultă o economie netă de energie în procese industriale care sînt susceptibile de extindere ;

b) Această variantă de sinteză fotochimică se apropie ca esență foarte mult de modelul natural al fotosintezei, al cărui rezultat nu este obținerea de combustibili ci utilizarea energiei solare în edificarea de structuri înalt organizate împotriva tendinței naturale de dezorganizare, con-

ferind plantelor, în calitate de organisme vii, caracterul de consumatoare de entropie.

Sharf, Leisman și Koch [47b] reiau observația menționată în § I—5 conform căreia, eficiențele de conversie și stocare a energiei solare ca energie chimică, așa cum rezultă ele din examinarea modelelor teoretice ale convertizorilor cuantici și din relativ puținele rezultate și evaluări experimentale ale dispozitivelor concrete, sînt mai degrabă modeste: 10—15% teoretic, circa 1% pentru obținerea H_2 din apă în sisteme cu funcționare condiționată de donori de electroni exteriori [54], 4—7% pentru fotodisocierea NOCl cu stocare sub formă de NO și Cl_2 [47 a]; nici eficiența procesului optimizat de natură al fotosintezei nu depășește curent cîteva procente. Cu toate acestea procesul mixt de conversie cu stocare de energie chimică al radiației solare, permite plantelor să fixeze aproximativ $2 \cdot 10^{11}$ tone de carbon din bioxidul de carbon atmosferic, cu un potențial energetic de $3 \cdot 10^{18}$ kJ, ceea ce revine la o valoare de aproximativ 200 de ori mai mare decît consumul de energie mondial anual ca *hrană* [55, 56]. În acest context fotosinteza *in vitro* dobîndește evident o extindere apreciabilă a sferei de interes.

Din punctul de vedere al sintezei fotochimice solare *in vitro* interesează desigur toate tipurile de eficiențe de conversie și stocare chimică descrise în § I·5 dar mai ales valoarea lui η_{stoc} (% sau joule stocat/joule soare incident) precum și alte două mărimi cu valoare practic-tehnologică ce nu au fost incluse în discuția din § I·5 din cauza caracterului lor particular și empiric, anume așa-numita *eficiență* F_m (mol/J soare) și *randament solar* Y_m (moli . m^{-2} . an^{-1}) sau (kg . m^{-2} . an^{-1}), toate trei considerate ca valori maxime pentru $\eta_\varphi = 1$, deoarece pentru aproape toate reacțiile din categoria celor de interes în sinteza fotochimică *in vitro* nu se cunosc randamentele cuantice reale nici cel puțin pentru radiații excitatoare monocromatice și cu atît mai puțin pentru radiația solară. Mărimile F_m și Y_m sînt definite după cum urmează:

$$F_m = \frac{\eta_{stoc}}{\eta_E E_g} \qquad (II-5,5)$$

$$Y_m = F_m \cdot L_0 \qquad (II-5,6)$$

cu amendamentele că L_0 se exprimă în J . m^{-2} . an^{-1} și F_m se poate exprima după caz și în unitățile kg · J^{-1}.

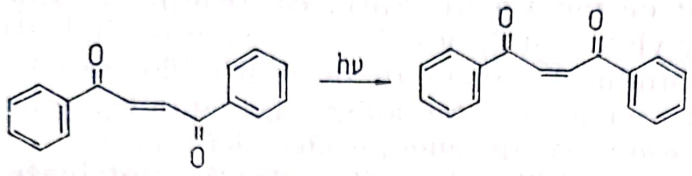
Două par a fi direcțiile în care sinteza fotochimică solară *in vitro* indică posibilitățile practice de perspectivă apropiată:

a) sinteza de produși cu structură relativ simplă de tipul: Cl_2, Sn, $C_6H_{10}NOH$ (ciclohexanon oxima), fotosensibilizată, sau nu;

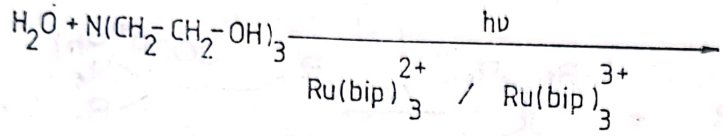
b) inducerea de activitate optică prin reacții fotochimice în sinteza de produși naturali de interes biologic: hormoni estrogeni, feromoni etc.

Scanned with OKEN Scanner

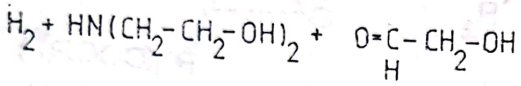
Pentru ilustrarea posibilităţilor categoriei (a) sînt luate în considerare reacţiile :

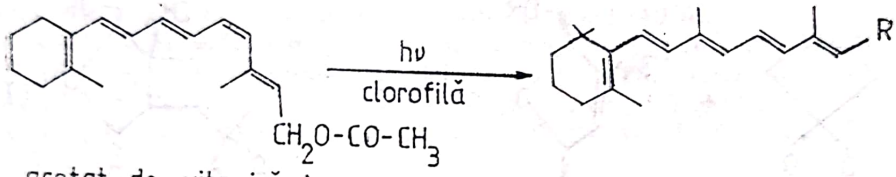


(II—5,7)



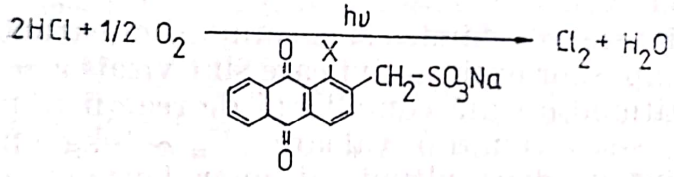
(II—5,8)



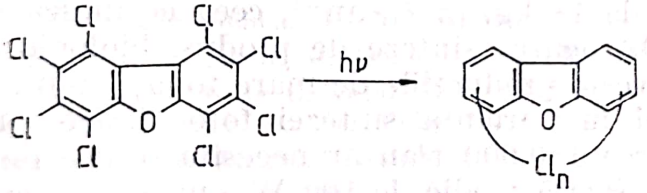


(II—5,9)

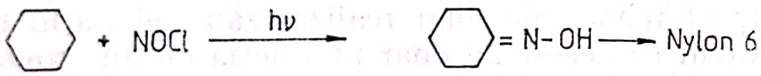
acetat de vitamină A



(II—5,10)



n = 2-7 (II—5,11)



(II—5.12)

Tabelul II—5

Caracteristici spectrale şi de eficienţe de reacţie ale unor procese fotosintetice [47b]

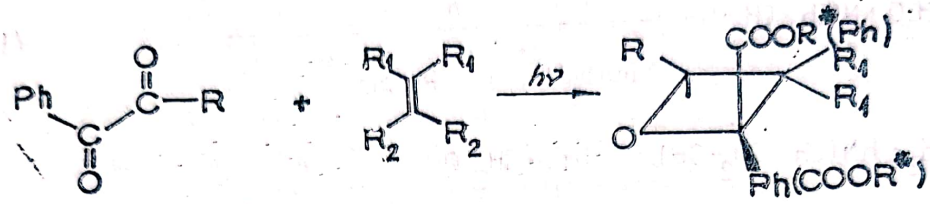
Sistemul	λ_g (nm)	η_φ	η_Q	η_{stoc}	Y_m (kg·m^{-2}·an^{-1})
(II—5, 7)	460	0, 6	0, 08	0, 017	—
(II—5, 8)	600	0, 1	0, 26	0, 036	—
(II—5, 9)	700	—	0, 36	—	1, 71
(II—5, 10)	420	0, 15	0, 04	—	24
(II—5, 11)	335	—	0, 015	—	4, 6
(II—5, 12)	600	0, 8	0, 26	—	360
fotosinteză porumb	700	—	0, 36	0, 013	—
fotosinteză trestie de zahăr	700	—	0, 36	0, 012	—

Scanned with OKEN Scanner

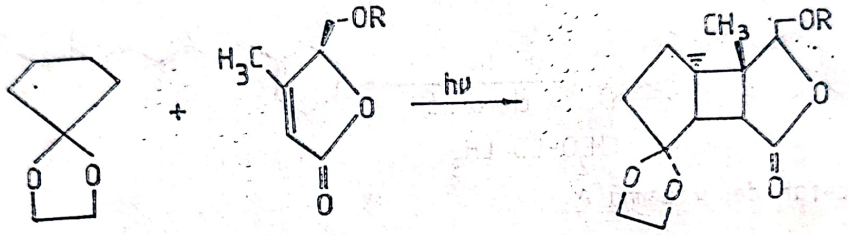
Cîteva date spectrale și de eficiență de reacție ale acestor reacții sînt prezentate în tabelul II—5 alături de cele ale unor procese fotosintetice naturale spre comparație.

Este important de menționat faptul că reacții de tipul (II—5,12) utilizate la sinteza Nylon 6 și Nylon 12 sînt conduse industrial deja pe cale fotochimică cu producții globale de ordinul miilor sau sutelor de mii de tone anual, iar trecerea la o tehnologie fotochimică solară ar putea permite importante economii de energie electrică.

Pentru ilustrarea posibilităților categoriei (b) sînt luate în considerare reacțiile :



(II—5,13)



(II—5,14)

Produșii acestor sinteze fotochimice sînt compuși cu structuri foarte apropiate de cele ale compușilor optic activi care sînt vizați a se sintetiza, etapa fotochimică substituind o suită complicată de reacții termice. Pentru reacția (II—5, 14) s-a estimat o valoare $Y_m \sim 3$ kg $\cdot$ m^{-2} $\cdot$ an^{-1} dar pentru sinteza de intermediari ultimi, ai unor hormoni oestrogeni cifra estimativă se ridică la 18 kg. m^{-2} $\cdot$ an^{-1}, ceea ce indică utilizarea reacțiilor din categoria (b) pentru sinteze de produși biologic activi de mic tonaj. În ceea ce privește producțiile de mare tonaj, cum ar fi obținerea ciclohexanonoximei în varianta sintezei fotochimice cu radiații solare, o producție de circa 150 000 t/an ar necesita o arie de 0,5 km^2 de expunere la o iradiere solară medie de 100 W $\cdot$ m^{-2}, ceea ce deocamdată nu are un suport tehnologic solar realizat sau cel puțin realizabil. Este deci de întrevăzut că accesibilă doar producția de mic tonaj pentru procese din categoria (b). Chiar și în acest caz este încă necesară realizarea unor procese fotochimice tandem, implicînd acumularea energiilor mai multor fotoni cu $\lambda > \lambda_g$, deoarece aceste sinteze sînt drastic limitate ca eficiență din cauza plasării lui λ_g la limita dinspre UV a spectrului solar. Pentru aceste categorii de sinteze posibilitatea trecerii pe varianta utilizării energiei solare, pare să aparțină unui viitor forte apropiat.

Bibliografie

1. a) S. Mihai, D. Tudor, V. L. Fara, M. Atanasiu, R. Grigorescu, „Simpozion Național de Utilizare a Energiei Solare", vol. rezumate, secț. 1, p. 99, 124 1982.
   b) V. L. Fara, R. Grigorescu, D. Cecan, A. Dinculescu, M. Atanasiu, ibidem, secț. III, p. 314 324, 1982.
2. Al. Dănescu, S. Bucurenciu, S. Petrescu „Utilizarea energiei solare", Edit. tehnică, București, 1980.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul III

FOTOSINTEZA ÎN NATURĂ

III. 1. Considerații generale

Fotosinteza naturală este considerată cea mai importantă reacție fotobiologică, ea furnizînd practic întreaga noastră hrană, combustibilul și fibrele. Acești produși provin fie direct din fotosinteza zilelor noastre, fie indirect din combustibilii fosili ei înșiși rezultatul materializat al fotosintezei din natură de-a lungul bilioanelor de ani.

Fotosinteza este așadar, calea biologică de colectare a cuantelor (vezi fig. 1—1), prin care plantele verzi convertesc energia solară în energie chimică, stocată ca material organic, prin reacția :

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} \text{material organic} + O_2 \qquad \text{(III—1,1)}$$

Eficiența conversiei, realizată de fotosinteză, este cuprinsă între 0,5 % — 3 % și reprezintă eficiența procesului global :

$$\text{lumina solară} \rightarrow \text{energia chimică stocată} \qquad \text{(III—1,2)}$$

Spre deosebire de aceasta, eficiența conversiei fotovoltaice de exemplu, este de circa 12—15 % și se referă la procesul :

$$\text{lumina solară} \rightarrow \text{energie electrică} \qquad \text{(III—1,3)}$$

fără a include nici un fel de stocare de energie.

Plantele de pe întreaga suprafață a pămîntului utilizează anual 0,1 % din radiația totală. Din produșii de fotosinteză sînt consumați numai 0,5 % pentru hrana celor circa 4×10^9 locuitori. Acești produși reprezintă de 10 ori consumul prezent de energie al omenirii, de unde rezultă interesul crescînd pentru utilizarea integrală a fotosintezei pe căi mult mai variate și mai avantajoase decît se face astăzi. Bunăoară, conversia hidraților de carbon din trestia de zahăr, sfecla de zahăr etc., prin fermentația alcoolică, va deveni și economică în baza unor tehnologii de fermentație îmbunătățite (ca este chiar astăzi un procedeu specific în Brazilia, și în plină dezvoltare în S.U.A.). Este de asemenea posibilă și fermentația directă a unor hidrați de carbon mai puțin stabili, din algele marine. O altă cale o reprezintă cercetările pentru descoperirea unor specii noi de plante și dezvoltarea agronomiei acestora, care să realizeze reducerea totală a dioxidului de carbon pînă la hidrocarburi, deci să nu se mai oprească la stadiul reducerii parțiale, sub forma hidraților de carbon. Sînt deja cunoscute plante de acest fel cum este arborele de cauciuc *Haevea*

Scanned with OKEN Scanner

la care s-au mai adăugat și alții din familia *Eurofibiaceelor* din diverse ținuturi aride ale globului, producătoare a peste 2 000 tipuri de latex. Toate aceste posibilități la care se mai pot adăuga și altele (de exemplu dezvoltarea creșterii mai rapide a recoltelor prin selecție genetică sau inginerie genetică, fermentația excrementelor de animale pînă la metan etc.) sînt cuprinse în terminologia de *biomasă*. Generarea de biomasă este deci legată de fotosinteza care are loc în plantele vii.

Alături de fotosinteza naturală mai sus menționată, trebuie luată în considerare și realizarea sintetică a captării și conversiei de cuante prin funcția cloroplastelor, fără a mai fi necesară planta verde ca atare cu terenul în care ea să crească pentru recoltare. Cu alte cuvinte este vorba de a folosi cloroplastele din plantele verzi ca model care să ne conducă la construirea unor sisteme utilizabile și totodată eficiente pentru captarea și stocarea cuantelor solare [1—4].

Întrebarea care se pune este: se va putea folosi fotosinteza mai bine decît se face astăzi, pentru producerea de materiale și energie? Răspunsul la această întrebare depinde desigur de cît de avansate sînt cunoștințele noastre privitoare la complicatul mecanism al fotosintezei, care implică atît procese de lumină, cît și procese de întuneric. Dacă pentru acestea din urmă mecanismul de reacție practic nu mai prezintă secrete (Melvin Calvin fiind laureatul premiului Nobel pentru chimie încă din anul 1960, datorită contribuției sale la această problemă), reacțiile de lumină mai necesită încă multe cercetări a căror rezultate să conducă

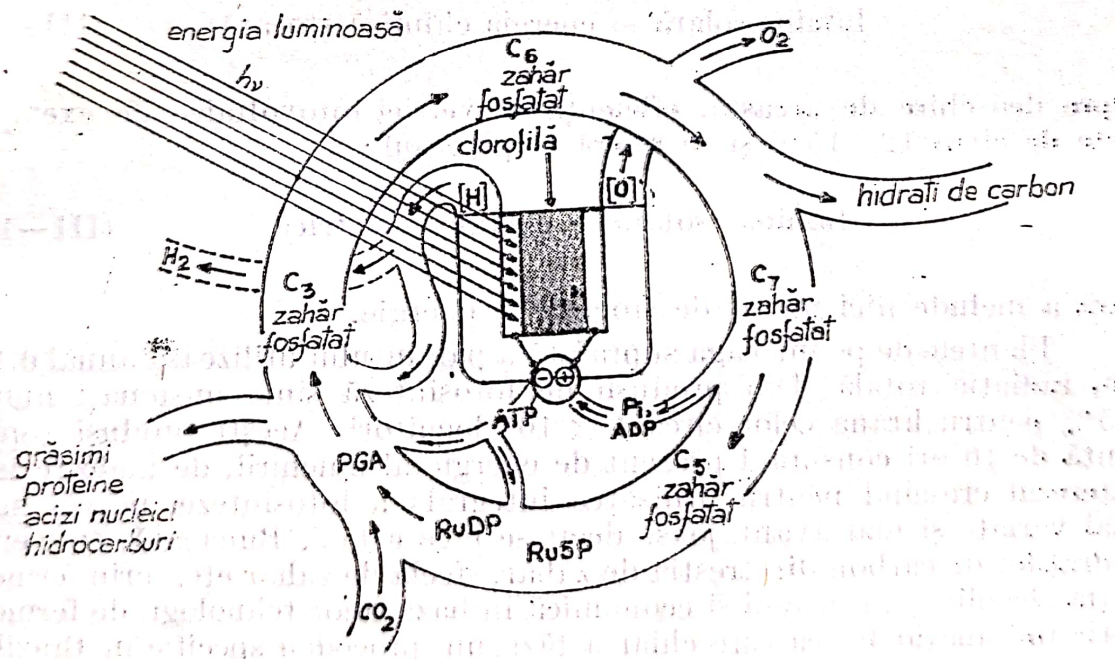


Fig. III—1. — Schema conversiei fotosintetice a luminii solare în energie și materiale [5].

pînă la sfîrșit la înțelegerea justă a acestor procese complexe. În orice caz astăzi este unanim recunoscut că planta verde este „mașina" de conversie cuantică cea mai bună. Prezentăm schematic în figura III—1, modul simplificat dar sugestiv al funcționării *mașinii verzi* pentru conversia luminii solare în energie și diverse materiale.

Scanned with OKEN Scanner

După cum se vede, lumina solară absorbită de clorofilă conduce la o separare de sarcini. La sarcina pozitivă apare în cele din urmă oxigen, iar la cea negativă atomi activi de hidrogen care reduc dioxidul de carbon pînă la zaharuri și alte substanțe. Dacă nu ar fi prezent CO_2, atunci desigur acești reducători activi ar putea forma hidrogen molecular. Ciclul carbonului fotosintetic modificat ar putea produce și hidrocarburi alături de hidrații de carbon. Trebuie însă imaginate posibilități chimice de a controla direcția în care se desfășoară secvențele de sinteză, astfel încît să se producă mai multe hidrocarburi și mai puțini hidrați de carbon. Aceste deziderate vor deveni realități atunci cînd, așa cum s-a menționat mai înainte, vom fi pătruns suficient de adînc în cunoașterea reacțiilor de lumină ale fotosintezei. De fapt realizarea majoră bioenergetică a plantelor verzi este fotoliza apei. În principiu, lumina verde ~ 500 nm (la care curba iradiației solare prezintă maximul său), are o energie de 57 kcal · Einstein^{-1} = 237 kJ · Einstein^{-1} care este suficientă pentru scindarea unui *mol de* H_2O *într-un mol* de H_2 *și o jumătate de mol de* O_2, energia liberă pentru această descompunere fiind tot de 57 kcal. Aceasta înseamnă că o cuantă de lumină verde ar fi capabilă, *din punct de vedere energetic*, să fotolizeze o moleculă de H_2O și cu atît mai mult cuantele de lumină albastră. În schimb, cuantele de lumină galbenă și roșie neavînd energia respectivă, vor putea realiza acest proces numai prin cooperarea mai multor cuante. Cu toate că pînă astăzi nu este cunoscut vreun proces capabil să producă la scară mare fotoliza apei cu lumină din vizibil (întrucît apa nu absoarbe în acest domeniu), trebuie precizat că este numai o chestiune de timp găsirea unui sistem de fotosensibilizare a descompunerii ei. S-ar putea deci spune că sarcina principală a cercetărilor privind conversia fotochimică a energiei solare, constă în a învăța de la plantele verzi cum se fotolizează apa cu lumină din vizibil prin folosirea pigmenților fotosensibilizatori.

Întrucît bacteriile fotosintetice (roșii și verzi) sînt precursorii plantelor (evident cu o eficiență a fotosintezei mult mai scăzută), ele oferă posibilitatea studierii acesteia pe un model mult simplificat .

Atît bacteriile cît și plantele utilizează energia solară pentru a produce hidrogen într-o formă chimică bogată în energie care imediat este implicat în diverse reacții chimice, de exemplu reacția de „asimilare" adică de fixare a dioxidului de carbon (ce se găsește abundent în atmosferă), care este redus în plantele verzi la hidrați de carbon, proteine, grăsimi și mulți alți constituenți (vezi fig. III — 1). Pentru aceste reacții sînt necesare anumite substanțe minerale ce conțin azot și fosfor legat în moleculă. În realitate, această biosinteză decurge în multe etape intermediare catalizate de enzime, dar scopul acestei lucrări nu este de a intra în astfel de detalii. Forma chimică bogată în hidrogen activ din plante este ferredoxina în forma sa redusă. Din punct de vedere energetic, producerea ferredoxinei reduse echivalează cu aceea de producere de hidrogen gaz.

Care este secretul reușitei fotolizei apei de către plante? Ele au învățat să preîntîmpine recombinarea speciilor active de hidrogen și oxigen apărute în etapa primară, prin introducerea principiului membranei. Într-adevăr, așa cum se poate vedea la microscopul electronic, celulele sînt înconjurate de membrane și traversate chiar de anumite sisteme membranice. Structura acestora este foarte complicată și numai parțial cunoscută, dar este clar că principiul lor de funcționare în fotosinteză

Scanned with OKEN Scanner

este tocmai separarea primilor produşi de reacţie : agentul reducător primar pe o faţă a membranei, iar cel oxidant pe cealaltă faţă, astfel încît este prevenită recombinarea acestora.

Dintre modelele elaborate pentru fotosinteza plantelor verzi cel mai plauzibil este cel al lui Emerson, conform căruia reacţiile de lumină au loc în prezenţa pigmenţilor naturali organizaţi în două unităţi de fotosinteză distincte, denumite simbolic PSU1 şi PSU2 (sau mai scurt PSI şi PSII), constituite din *centrii de absorbţie* şi *centrii de reacţie* responsabile de reacţiile de lumină. Această idee a fost dezvoltată de Van Niel [8] şi apoi de Duysens în teza sa de doctorat [9], care a adus o contribuţie substanţială la descifrarea reacţiilor de lumină, prin studierea unor sisteme mai simple cum sînt bacteriile fotosintetice. De aceea, în paragraful următor ne vom referi la reacţiile de lumină ce decurg în special în aceste sisteme, pentru ca în cele din urmă, prin folosirea unor analogii, să reconsiderăm în lumina cunoştinţelor actuale, mecanismul fotosintezei din plantele verzi.

III. 2. Reacţiile de lumină

III. 2.1. Centrul de absorbţie

Wasskins (1939) a arătat că bacterioclorofila (Bchl) se găseşte organizată ca molecule asociate, în *Chromatium vinosum* sub trei forme principale, B800, B850 şi B890, denumite astfel de Duysens, după poziţia maximelor lor de absorbţie din domeniul IR apropiat. Dintre acestea, numai B890 emite fosforescenţă cu un maxim la 900 nm. Spectrele de excitare arată clar că şi absorbţia lui B800 şi B850 conduce tot la emisia lui B890, deci acestea două transportă eficient (cu un randament practic egal cu unitatea) energia de excitare a singletului S_1 către B890. Chiar şi la iradierea cu radiaţii albastre-verzi, care nu mai erau absorbite de Bchl ci de carotenoidele prezente în celule, cea mai mare parte a energiei lor de excitare este de asemenea transferată către B890. Pigmenţii din centrul de absorbţie sînt moleculele care captează cuantele solare şi le transferă pînă la urmă lui B890, de aceea poartă denumirea de „antene". Duysens găseşte asemănare între spectrul de excitare a fluorescenţei şi spectrul de acţiune a fotosintezei respective, de unde rezultă că energia luminii absorbite devine utilizabilă pentru declanşarea reacţiilor chimice ale fotosintezei, numai după ce o serie din absorbanţi au transferat-o lui B890. Deoarece spectrele de absorbţie pot prezenta uşoare deplasări ale benzilor de la o specie de bacterie la alta, alţi cercetători folosesc notaţia B870 în loc de B890, iar dacă acelaşi pigment se găseşte situat în centrul de reacţie este desemnat ca P_{870}.

Timpul de viaţă de fluorescenţă, τ_0, depinde de mecanismul migrării de energie în bacterioclorofila respectivă. Astfel în centrui de absorbţie, τ_0 al moleculelor antenă de Bchl din celulele şi cromatoforii a o serie de bacterii roşii şi verzi, a fost determinat între 10 şi 100 ps, ceea ce arată că mecanismul migrării de energie în aceste bacterii (dealtfel ca şi în plantele verzi), este de tip excitonic, cu interacţii de energie moderate. În schimb, τ_0 al bacterioclorofilei din centrul de reacţie, distanţată de

Scanned with OKEN Scanner

pigmenţii Bchl antenă, a fost evaluat aproximativ de 7×10^{-12} s, ceea ce pledează pentru un mecanism de rezonanţă inductivă slabă, al migrării de energie [10].

Pentru o tratare mai cuprinzătoare trebuie luată în considerare migrarea energiei singletului S_1 nu numai de la antenele cu energie de excitare mai mare la cele cu energie de excitare mai mică, transfer „la vale" (downhill), ci şi invers, transferul „la deal" (uphill), a cărui existenţă a fost demonstrată de Zankel şi Clayton [11]. Intr-adevăr experimentele lor au arătat că lumina absorbită de o componentă B850 din *Rhodopseudomonas sphaeroides* produce emisia componentei B800. Dacă timpul de migrare al energiei între componenţi este mult mai scurt decît timpul de viaţă de fluorescenţă τ_0, se atinge echilibru între speciile donoare şi acceptoare de energie iar raportul dintre randamentul de fluorescenţă al componentei cu energie de excitare mai mare şi al celei cu energie mai mică, este proporţional cu raportul dintre vitezele proceselor inverse şi directe de migrare a energiei. În cele ce urmează vom da un exemplu, util pentru discuţiile următoare privind transferul de energie între componentele antene ale bacterioclorofilei ca şi între componenta antenă şi centrul de reacţie.

Să considerăm un model simplu [12] format dintr-un sistem de două componente : pigmentul A cu banda de absorbţie situată la lungimi de undă mici, deci energii mari, şi pigmentul B cu banda de absorbţie poziţionată la energii mai mici, corespunzător la lungimi de undă mai mari. Cuantele absorbite de pigmenţii A şi B pot fi transferate înapoi şi înainte între ei, cum se vede în figura III—2.

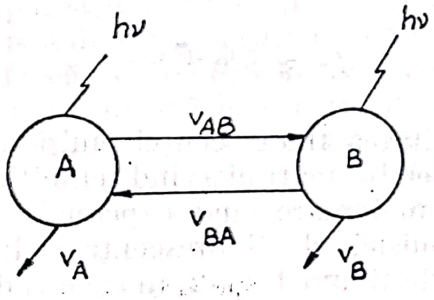


Fig. III—2. — Schema transferului de energie între două componente antene [12].

Evident, are loc şi transferul de energie între moleculele aceluiaşi pigment (A sau B) care este chiar mai rapid decît transferul între moleculele celor doi pigmenţi diferiţi (dar nu s-a mai încărcat figura cu această indicaţie). Numai dacă vitezele v_{AB} şi v_{BA} ale acestui transfer sînt cu mult mai mari decît vitezele v_A şi v_B ale proceselor de dezexcitare (incluzînd fluorescenţa şi traparea în capcane prin procesele cu transfer), se atinge echilibrul între stările excitate. Raportul v_{AB}/v_{BA} nu depinde numai de diferenţa de energie (lungime de undă) dintre benzile celor doi pigmenţi ci şi de absorbţia lor relativă*).

În situaţia în care antenele Bchl prezintă benzi de absorbţie la lungimi de undă net distanţate, diferenţa între energiile lor de excitare este

*) În consideraţiile de mai sus s-a folosit noţiunea de viteză de transfer ca probabilitatea de transfer a unei cuante date, pe unitatea de timp, independentă de numărul moleculelor implicate.

suficient de mare, astfel că transferul „la deal" este neglijabil. În acest caz τ_0 al componentei situate la lungime de undă mai scurtă este invers proporțional cu suma vitezelor proceselor de dezactivare, iar procesul cu transfer de energie se face practic numai către componentele de la lungimi de undă mari. Cînd absorbția de lumină a componentei de la lungimea de undă scurtă este foarte eficientă pentru fotosinteză, va predomina procesul cu transfer de energie și deci timpul de viață ca și randamentul de fluorescență se vor micșora, ele reprezentînd o măsură pentru viteza procesului cu transfer de energie. În cazul considerat transferul „la deal" fiind neglijabil, nu este de așteptat ca randamentul de fluorescență al componentei antenă Bchl de la lungimea de undă scurtă să depindă de starea capcanelor, deoarece acestea comunica numai cu componenta antenă de la lungimea de undă mare, de ex. cu B870.

În cazul în care benzile celor două componente Bchl sînt situate cam la aceleași lungimi de undă, energiile nivelelor lor sînt foarte apropiate, astfel că are loc și un transfer semnificativ „la deal". Spre exemplu, în cazul concret al benzilor de absorbție ale antenelor B850 și B870 din *Rhodopseudomonas sphaeroides*, viteza de migrare „la vale" către componenta care absoarbe la 870 nm, rezultă din calcul a fi doar dublul vitezei „la deal" către componenta care absoarbe la 850 nm. Zankel și Clayton [11] studiind cromatoforii acestei bacterii au găsit că la excitarea cu lungimi de undă scurte, spectrul de emisie variază cu starea capcanelor din centrul de reacție (deschise sau închise) și că fluorescența emisă de B870 față de B850, era mai mică decît cea calculată în baza stabilirii echilibrului între cele două specii excitate, prin aplicarea ecuației lui Kennard [13]:

$$I_{\tilde{\nu}} \approx \tilde{\nu}^3 e^{-h\tilde{\nu}\, c/kT} \qquad \text{(III—2,1)}$$

în care $I_{\tilde{\nu}}$ este intensitatea fluorescenței emisă pe unitatea de interval de număr de undă, celelalte mărimi avînd semnificațiile cunoscute. Această discrepanță era și mai mare cînd capcanele erau active (deschise). Valoarea scăzută a emisiei de fluorescență a lui B870 comparativ cu B850, dacă ne referim la figura III—2, în care A devine B850 iar B devine B870, arată că vitezele de transfer v_{AB} și v_{BA} nu sînt suficient de rapide pentru a menține echilibrul între speciile excitate B850* și B890*; de exemplu v_{AB} și v_{BA} nu sînt cu mult mai rapide decît viteza de stingere v_B din B870*. Dependența acestei stingeri și deci a spectrului de emisie, de starea capcanelor, arată că cea mai mare parte a energiei este transferată de la B870 către capcane și deci moleculele B870 și nu B850 sînt conectate la capcanele din centrul de reacție. Emisia întîrziată prezintă același spectru, în concordanță cu faptul că ea provine de la transferul de energie din capcane către B870, deci aceasta din urmă este componenta care comunică cu capcanele.

Pe de altă parte, dacă B870 este excitată direct (deci nu prin transfer de energie), spectrul de emisie în stare de staționaritate concordă cu cel calculat în baza ecuației (III—2,1), ceea ce denotă că viteza v_A de disipare a energiei este mai mică decît vitezele de transfer între cele două componente, v_{AB} și v_{BA}. Deoarece spectrul de emisie variază sensibil cu starea capcanelor, vitezele de transfer între componentele antenă trebuie să fie de același ordin de mărime cu vitezele de transfer către capcane, adică :

$$v_{AB} \simeq 2v_{BA} \simeq v_B$$

Scanned with OKEN Scanner

Calcularea vitezelor de transfer între B850 și B870 arată că transferul are loc într-un timp de ordinul zecimilor de nanosecundă iar randamentul de fluorescență pentru *Rp. sphaeroides* variază între 2,5 și 5,5% funcție de intensitatea luminii (starea capcanelor) și de lungimea de undă excitatoare [14].

Pentru ca lumina să fie convertită în energie utilă, așadar, trebuie ca pigmenții antenă între care migrează energia să o transfere pînă la centrii de reacție via B870 (B890) funcție de bacteria folosită. În figura III — 3 este prezentat schematic modul în care are loc transferul de energie de la pigmenții antenă, la cei din centrii de reacție. Deoarece Bchl din centrii de reacție P_{870} absoarbe aproximativ în același domeniu ca și componenta pigmenților antenă de la lungimea de undă mare (B870), iar aceștia sînt preponderenți în sistem, viteza v_{PA} „la deal", este de obicei mai mare decît viteza v_{AP} a transferului direct. În aceste condiții pigmentul din centrii de reacție nu trapează ci din contră energia sa de excitare tinde să fie acceptată de componenta antenă.

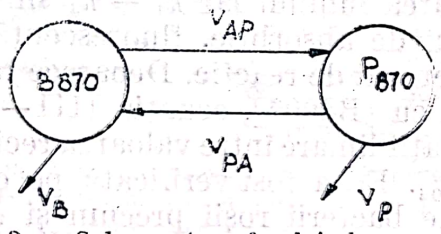


Fig. III—3. — Schema transferului de energie între B870 și P_{870} în *Rhodopseudomonas sphaeroides* [12].

Cînd are loc traparea se produce și stingerea emisiei prin declanșarea fotosintezei în fracțiunea de timp în care energia transferată este acceptată în centrii de reacție. Dacă are loc fotosinteza, viteza de migrare a energiei de la o componentă Bchl antenă la centrul de reacție este foarte mare comparativ cu viteza emisiei de fluorescență încît randamentul de fluorescență ca și timpul de viață *real* τ al absorbantului de lumină, sînt scăzute. Dacă în apropiere există anumite capcane închise (de ex. Bchl decolorată din centrul de reacție) atunci viteza de transfer de la componenta antenă către centrul de reacție se micșorează, odată cu creșterea timpului de viață și a randamentului de fluorescență Φ, în baza relației :

$$\tau = \Phi\tau_0 \qquad \text{(III—2.2)}$$

Timpul de viață observat nu este în mod necesar chiar timpul pentru transferul de la moleculele Bchl antene, la cele din centrii de reacție. Această egalitate este valabilă numai cînd viteza v_{PA} a transferului înapoi este mult mai mică decît viteza de trapare în centrul de reacție $v_P (v_{PA} \ll \ll v_P)$, în care caz evident nu mai este posibilă reîntoarcerea energiei de excitare din capcană. Cum energia transferată este trapată în circa 17 ps, numai foarte puțin ($\ll 15\%$) rămîne disponibil pentru transferul înapoi la Bchl antenă ca să emită fluorescență. Pentru cealaltă alternativă însă, $v_{PA} \gg v_P$, energia va trece înapoi la Bchl antenă. Timpul de viață observat în acest caz, va fi determinat de fracțiunea timpului petrecut în centrul de reacție și a timpului de trapare :

$$\tau_{obs} = \tau_P v_{FA}/v_{AP} \qquad \text{(III—2,3)}$$

în care τ_P este timpul de trapare, definit ca timpul necesar pentru stingerea singletului excitat din capcană prin procesul fotosintezei şi reprezintă aproximativ timpul de viaţă din centrul de reacţie [15,16].

Vredenberg şi Duysens [17] au observat că randamentul de fluorescenţă a lui B890 în celule intacte de *Rodospirilum rubrum* este corelat cantitativ cu potenţialul redox al donorului primar de electron P_{890} din centrii de reacţie. Spectrele de absorbţie obţinute după iluminare au arătat că banda de la 890 nm descreşte cu oxidarea lui P_{890} care se decolorează, încît nu mai poate avea loc transferul de energie către P_{890} oxidat. Aceste rezultate îi conduc pe autori la propunerea unui model ce presupune că viteza de transfer de la B890 la centrii de reacţie este proporţională cu concentraţia pigmentului nedecolorat P_{890} :

$$\frac{d[B890^*]}{dt} = k_1 I - (k_2[B890^*] + k_3[B890^*] + k_4[B890^*][P_{890}]) \quad (III-2,4)$$

în care I este intensitatea luminii iar $k_1 - k_4$ sînt respectiv constantele de viteză ale procesului de absorbţie, fluorescenţă, conversie internă şi transfer de energie în centrul de reacţie. Deoarece randamentul de fluorescenţă este proporţional cu [B890*], ecuaţia (III—2,4) poate fi uşor rescrisă sub forma unei relaţii liniare între valoarea reciprocă a randamentului de fluorescenţă şi $[P_{890}]$. Ea a fost verificată pe celulele intacte de *Rd. rubrum* ca şi de la alte bacterii roşii precum şi de *Rp. viridis* [18] şi bacteriile verzi [19]. Modelul menţionat presupune că energia de excitare a unei molecule de Bchl antenă poate fi transferată la centrii de reacţie diferiţi, de aceea Borisov şi Godik [20] l-au numit model multicentral sau statistic.

O relaţie liniară însă între inversul randamentului de fluorescenţă şi potenţialul redox al lui P_{870} sau P_{890} nu a fost verificată întotdeauna.

III. 2.2. Centrul de reacţie

Termenul de centru de reacţie RC pe care l-am folosit anticipat mai sus, se referă la o varietate largă de particule din zona respectivă, în afară de complexul specializat Bchl-proteină, diferiţi constituenţi membranici şi Bchl antenă captatoare de lumină. Mărimea unui astfel de centru de reacţie variază cu metoda de preparare. Se defineşte totuşi o unitate de centru de reacţie RC de dimensiune minimă, ca cea mai mică entitate capabilă să efectueze actul fotochimic primar. Centrii de reacţie purificaţi prezintă un spectru de absorbţie care indică prezenţa pigmenţilor tetrapirolici [21]. Sînt caracteristice picurile din IR apropiat la 760, 800 şi 867 nm, de asemenea două benzi de intensitate mai slabă la 590 şi 530 nm, precum şi banda de absorbţie Soret foarte intensă de la $\lambda = 360$ nm. Benzile de la 867, 800 şi 590 au fost atribuite moleculelor de Bchl, iar cele de la 760 şi 530 nm, moleculelor de bacteriofenofitină (Bpheo) [22]. Dacă se extrag pigmenţii cu un solvent organic, au loc alterări ale spectrului de absorbţie mai ales în IR, ceea ce sugerează că absorbanţa pigmenţilor şi probabil şi funcţionalitatea lor, se datoreşte interacţiilor mediate de pro-

Scanned with OKEN Scanner

teina din RC. Deplasările benzilor de absorbție se datoresc interacțiilor dintre moleculele tetrapirolice [23, 24] astfel că, nu este corect a atribui benzile de absorbție unor molecule individuale.

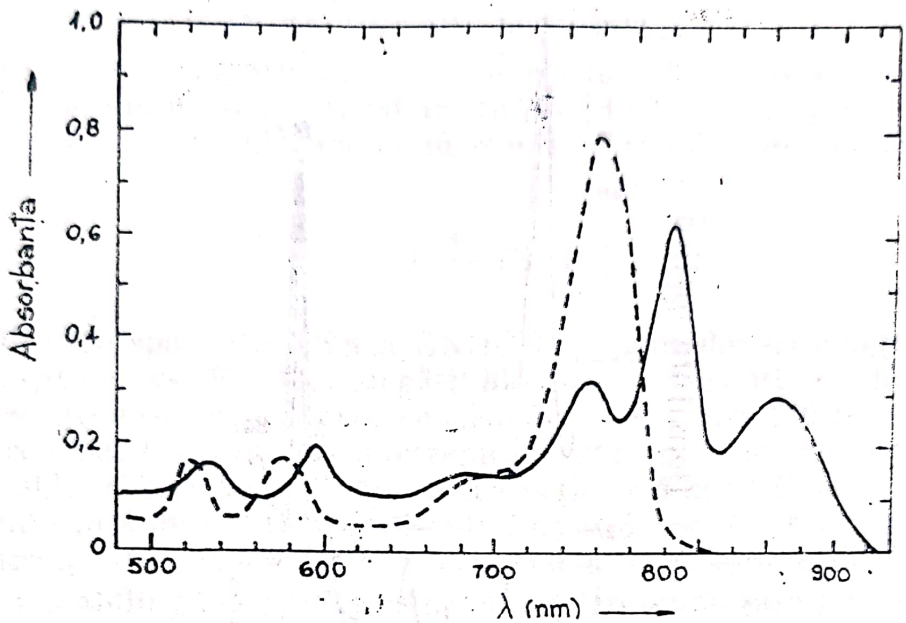


Fig. III—4. — Spectrul de absorbție al centrilor de reacție intacți din *Rhodopseudomonas sphaeroides* R—26 [25 b].
— în tampon tris-HCl (pH 7,5 conținînd 0,1 % LDAO, (oxid amino dimetil lauric) ; — — — extras de pigment de aceeași concentrație, în eter de petrol.

Modificări ale spectrului de absorbție se obțin și la iradierea cu lumină cînd banda de la 867 nm, atribuită lui P_{870}, dispare prin decolorarea pigmentului [25b], iar cea de la 803 nm datorită lui P_{800} suferă o deplasare albastră de circa 5 nm, așa cum se vede în figura III—5.

Goedeher [26] a arătat că dispariția benzii de la 867 nm se obține și la oxidarea chimică a lui P_{870} astfel încît decolorarea acestui pigment sub acțiunea luminii a fost corelată cu oxidarea lui fotochimică. Aceasta a reprezentat prima indicație că P_{870} este donorul primar de electron către un anumit acceptor intermediar prezent în RC :

$$P^{*}_{870} \rightleftharpoons P^{\cdot +}_{870} + e^{-} \qquad \text{(III—2,5)}$$

Randamentul cuantic al acestei reacții de oxidare este apropiat de unitate [16, 27, 28]. Decolorarea lui P_{870} prin oxidare coincide cu pierderea activității fotochimice. Cuplul redox $P^{*}_{870}/P^{\cdot +}_{870}$ este caracterizat de un potențial de semiundă [29] $E_{1/2} = +0{,}44$ V (scala de potențiale s-a folosit în sensul în care un oxidant și mai puternic va fi mai pozitiv).

Spectroscopia de picosecundă a pus în evidență [30, 31] concomitent cu decolorarea lui P_{870}, apariția și creșterea absorbanței lui $P^{\cdot +}_{870}$ la $\lambda = 1250$ nm, produsul fotochimic primar al reacției (III—2,5) într-un timp de cîteva picosecunde.

La iradierea cu lumină a centrilor de reacție s-a obținut un semnal RES îngust nestructurat [32—34], la un $g=2{,}0026$ care prezintă aceeași comportare redox [35], aceeași cinetică de formare și de dispariție cu cea rezultată

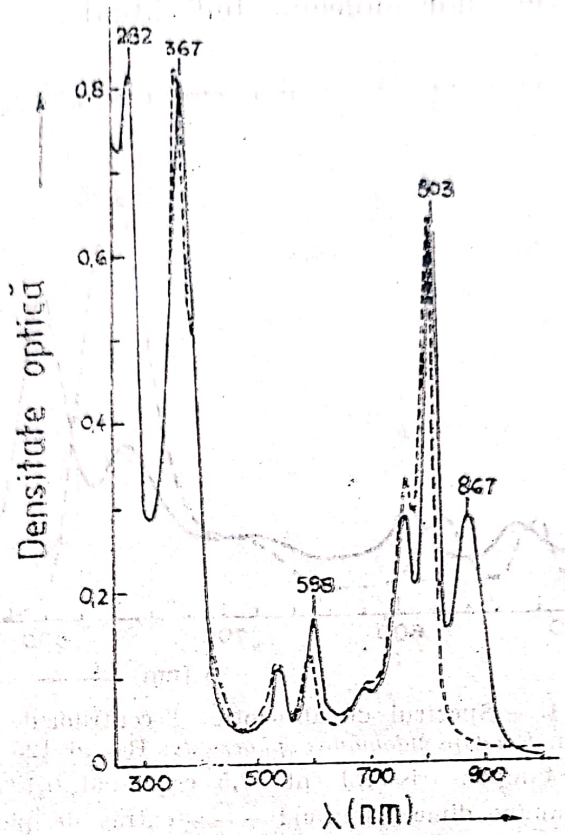


Fig. III—5. — Spectrul de absorbție al centrilor de reacție preparați din *Rhodopseudomonas sphaeroides* [25 a]:
— la întuneric; — — — la iradiere.

din variațiile optice [36, 37] de la $\lambda = 867$ nm. Acest semnal se datorește donorului primar de electron în forma oxidată $P^{\bullet+}_{870}$ și este similar cu cel al radicalului cationic $Bchl^{\bullet+}$, cu specificarea că este mai larg (aproape dublu)

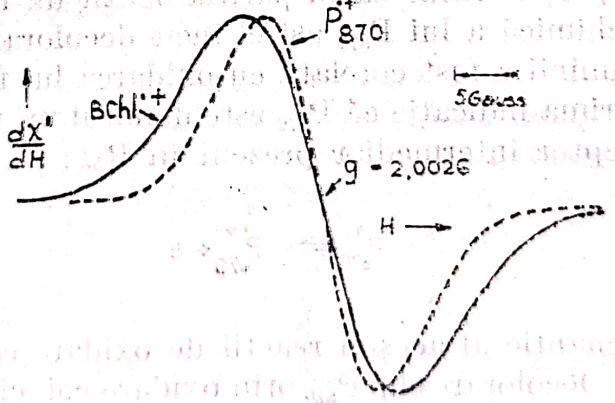


Fig. III—6. — Spectrele RES [39] comparative al moleculei $Bchl^+$ *in vivo* și ale centrilor de reacție din *Rhodopseudomonas sphaeroides* R—26 iradiate la 77 K, $\nu_e = 9$ GHz.

[38, 39], așa cum se vede în figura III—6. Acest rezultat a condus la ideea că semnalul RES obținut la iradierea cu lumină a centrilor activi, trebuie să provină de la un dimer de Bchl în care cele două molecule interacționează puternic, electronul nepereche fiind delocalizat pe ambele molecule.

Scanned with OKEN Scanner

Experimentele ENDOR (rezonanță dublă nucleară și electronică) [39] confirmă existența dimerului în care electronul nepereche petrece jumătate din timpul său pe fiecare moleculă Bchl, astfel încît densitățile medii de spin așteptate și deci și scindările hiperfine sînt aproximativ jumătate din cele observate la Bchl. Este foarte probabil ca dimerul să lege cele două molecule Bchl prin intermediul unei molecule de H_2O, dar nu este exclus nici aportul altor molecule prezente în sistem.

O problemă importantă a fost detectarea și caracterizarea ca specie chimică a acceptorului intermediar sau preprimar I din apropierea donorului, pentru electronul eliberat în reacția (III—2,5) în conformitate cu schema :

$$P_{870}I \xrightarrow{h\nu} P^{\bullet+}_{870}\, I^{\bullet-} \qquad \text{(III—2,6)}$$

Din nou spectrele RES și ENDOR ale centrilor de reacție iradiați, din *Rp. sphaeroides* R—26, s-au găsit identice cu cele obținute de la $Bchl^{\bullet-}$ și $Bpheo^{\bullet-}$ (reduse chimic) ceea ce a condus la concluzia [40,41] că acceptorul intermediar I este un anion tetrapirolic monomeric diferit de $P^{\bullet+}_{870}$ (dimerul de Bchl). Fără a se putea face o distincție netă între $Bchl^{\bullet-}$ și $Bpheo^{\bullet-}$, argumente mai multe pledează pentru $Bpheo^{\bullet-}$ ca acceptor intermediar de electron, care desigur interacționează cu bacteriocloroﬁla din jur [42,43].

S-a stabilit că centrului de reacție îi corespund șase pigmenți tetrapirolici dintre care patru Bchl și doi Bpheo. Două din cele patru Bchl constituie dimerul, donorul primar de electron $(Bchl)_2$ notat simbolic P_{870}. Acesta foarte probabil interacționează cu o moleculă învecinată, Bpheo formînd o stare intermediară $P^{\bullet+}_{870}I^{\bullet-}$ prin procesul (III — 2,6) pe care Parson a denumit-o stare P^F cu caracter biradicalic, formulînd-o :

$$\left[(\text{Bchl})_2^{\bullet+} \cdots\cdots (\text{Bpheo})^{\bullet-} \right]$$

caracterizată printr-o bandă de absorbție ascuțită negativă în vecinătatea lui $\lambda = 540$ nm și o alta pozitivă la 1250 nm, puse în evidență de Dutton și colab. [30] prin spectre diferențiale după fotoliza fulger. Prima bandă sugerează reducerea uneia din cele două molecule de Bpheo din centrul de reacție RC [40,44].

Analiza centrului de reacție la *Rp. sphaeroides* R—26, a arătat că el mai conține și două molecule de ubichinonă. Ubichinona este cuplată magnetic la Fe^{2+} constituind acceptorul primar de electron Q_I. Dispariția stării P^F din centrii de reacție activi, evidențiată prin scăderea benzii de la $\lambda = 540$ nm, se datorește transferului de electron de la $Bpheo^{\bullet-}$ din P^F la ubichinonă în circa 200 ps. În figura III-7 este prezentată sugestiv situația dintr-o unitate fotosintetică bacteriană.

Cea de-a doua moleculă de ubichinonă din centrul de reacție, la *Rp. sphaeroides* legată mai slab, este de asemenea cuplată magnetic la Fe^{2+} și se presupune a fi acceptorul secundar de electron Q_{II}.

Schema fotoreacțiilor primare din fotosinteza bacteriană este redată în figura III—8. Din figură rezultă că starea inițială 1 este constituită din dimerul [Bchl Bchl] (în notația anterioară P_{870}) donorul primar, lîngă care

în centrul de reacție se găsesc acceptorul de electron preprimar notat cu I (deci Bpheo) și acceptorul primar notat cu Q_I. La iluminarea centrului de reacție, în urma absorbției, într-un timp scurt de circa 6—7 ps se realizează oxidarea dimerului la [Bchl Bchl]$^{\bullet+}$ (adică P^{+}_{870}) prin procesele $1 \Rightarrow 2 \Rightarrow 3$. Se obține astfel starea intermediară 3 notată anterior P^F.

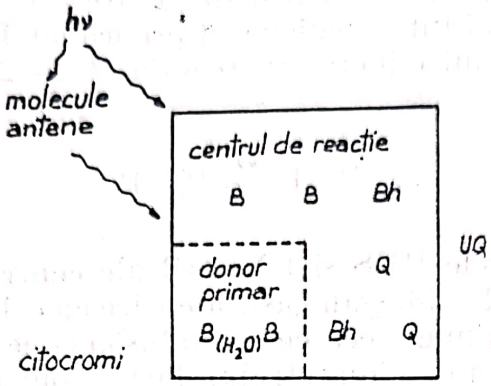


Fig. III—7. — Unitate fotosintetică bacteriană [45].
B=Bchl; Bh=Bpheo; Q=chinonă; UQ=ubichinonă.

În continuare acest intermediar se stabilizează prin reacția $3 \Rightarrow 4$ cînd rezultă separarea spațială între perechea de Bchl oxidată și acceptorul primar de electron Q_I. Starea 4 este responsabilă de semnalul dublet fotoindus, al perechii cationice, observat prin RES. Inserția unui electron de la un donor din sistem (ex. citocromul) reface deficiența de electron a radicalului cationic dimer din starea 4 care este reîntors la starea inițială 1, restabilind pompa de electroni, cu condiția ca și acceptorul primar redus $Q_I^{\bullet-}$ să transfere electronul, acceptorului secundar Q_{II}. Acest din urmă transfer are loc în circa 200 μs. Prin tehnica de extracție-reconstituire, s-a stabilit că reacțiile fotochimice nu se mai produc dacă este îndepărtat Q_{II} din sistem dar readăugînd din nou ubichinonă în centrul de reacție se restabilește și activitatea fotochimică. Uneori reacția $3 \Rightarrow 4$ poate fi blocată fie prin închiderea centrilor activi (reducerea prealabilă a lui Q_I la $Q_I^{\bullet-}$ prin aducerea potențialului redox la —50 mV), fie prin extragerea

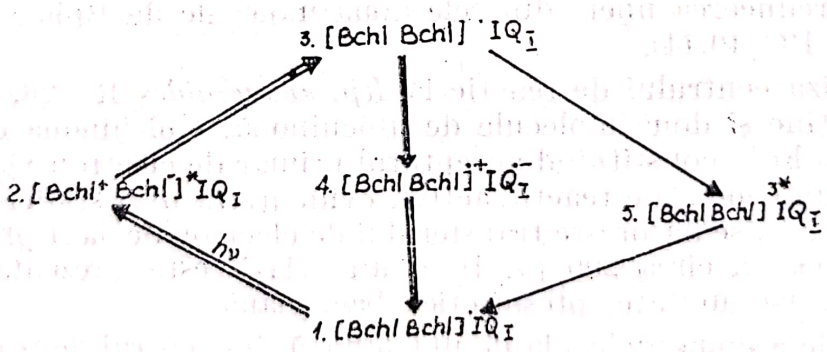


Fig. III—8. — Schema de reacție a proceselor primare de la fotosinteza bacteriană [46].

lui Q_I. În aceste condiții are loc reacția secundară $3 \Rightarrow 5$ cu formarea tripletului [Bchl Bchl]^{3*} detectabil prin RES și care a fost denumit starea P^R. Aceasta poate converti la starea 1 în circa 120 μs la 15 K. Starea 5, (P^R) se obține așadar, din starea 3, (P^F) prin transferul electronului de la

Scanned with OKEN Scanner

$I^{\cdot -}$ (Bpheo$^{\cdot -}$) la [Bchl Bchl]$^{\cdot +}$. Tripletul se caracterizează printr-un $t_{1/2} = 6$ μs la temperatura camerei, ceea ce explică de ce nu a putut fi pus în evidenţă în centrii de reacţie activi.

Experimentele de fotoliză fulger ale lui Vermeglio şi Clayton [47], ca şi ale lui Wraight [48] au adus dovezi suplimentare cu privire la rolul ubichinonei ca acceptor de electron, prin urmărirea variaţiei absorbanţei la $\lambda = 450$ nm, unde absoarbe ubisemichinona $Q_I^{\cdot -}$. Astfel ei găsesc după primul şi al treilea fulger o creştere a absorbanţei A_{450}, dar o descreştere după al doilea fulger. Experienţele de fotoliza fulger asociate cu măsurători RES [49] pentru Q_I şi Q_{II}, au dat în ambele cazuri un semnal la $g = 1{,}8$ cu comportare oscilatorie după fulgerele impare (în prezenţa unui exces de chinonă). Acest rezultat confirmă că şi în Q_{II} chinona este cuplată magnetic la Fe^{2+}, în conformitate cu următoarea secvenţă (în care, pentru simplificare, nu s-a mai specificat starea intermediară cu acceptorul preprimar I):

fulgerul 1:

$$P_{870}Q_IFe^{2+}Q_{II} \xrightarrow{h\nu} P_{870}^{\cdot +}Q_I^{\cdot -}Fe^{2+}Q_{II} \xrightarrow{\text{cit c}\ \text{cit c}^{\cdot +}}$$
$$P_{870}Q_I^{\cdot -}Fe^{2+}Q_{II} \longrightarrow P_{870}Q_IFe^{2+}Q_{II}^{\cdot -}$$

fulgerul 2:

$$P_{870}Q_IFe^{2+\cdot -}Q_{II} \xrightarrow{h\nu} P_{870}^{\cdot +}Q_I^{\cdot -}Fe^{2+\cdot -}Q_{II} \xrightarrow{\text{cit c}\ \text{cit c}^{\cdot +}}$$
$$P_{870}Q_I^{\cdot -}Fe^{2+\cdot -}Q_{II} \longrightarrow P_{870}Q_IFe^{2+\cdot --}Q_{II}$$

fulgerul 3:

$$P_{870}Q_IFe^{2+\cdot --}Q_{II} \xrightarrow{h\nu} P_{870}^{\cdot +}Q_I^{\cdot -}Fe^{2+\cdot --}Q_{II} \xrightarrow{\text{cit c}\ \text{cit c}^{\cdot +}}$$
$$P_{870}Q_I^{\cdot -}Fe^{2+\cdot --}Q_{II}$$

După cum se vede, numai după primul şi al treilea fulger apare un radical semichinonic $Q^{\cdot -}$ care generează un semnal RES şi totodată, apariţia absorbţiei la $\lambda = 450$ nm. Anticipăm amintind că semnalul RES dat de acceptorul primar din fotosistemul I din plantele verzi, este foarte asemănător cu cel din fotosinteza bacteriană cu deosebirea că potenţialele lor redox sînt net diferite: $E_{1/2} \simeq -600$ mV în PSI şi -200 mV la bacterie.

La nivelul membranei cromatoforilor, se pare că centrii de reacţie sînt astfel orientaţi încît $Q_I^{\cdot -}$ este situat destul de aproape de interfaţa apoasă exterioară pentru ca la donarea de electron acceptorului secundar Q_{II} acesta să poată extrage şi cîte un proton din faza apoasă exterioară conducînd la $Q_{II}H_2$. Transferul electronului de la $Q_I^{\cdot -}$ la Q_{II} este facilitat de prezenţa ionului Fe^{2+}. *In vivo* reacţia inversă de la $Q_I^{\cdot -}$ la $P_{870}^{\cdot +}$ nu este posibilă din cauza procesului mult mai rapid de reducere a lui $P_{870}^{\cdot +}$ de către un citocrom de tip c ($t_{1/2}$ variind între 100 ns — 300 μs pentru diferitele specii de bacterii). Acceptorul secundar redus $Q_{II}H_2$, la rîndul său reduce citocromul b printr-un proces mult mai lent însoţit şi de pro-

tonarea acestuia. Pe de altă parte, citocromul c care servește la reducerea lui P_{870}^{+} trebuie să fie localizat la interfața apoasă interioară a membranei, sugerînd că P_{870} se găsește în interiorul membranei dielectrice.

În figura III—9 sînt prezentate potențialele redox și sistemul ciclic asociat transferului de electroni ale componentelor implicate în reacțiile de lumină pentru bacteria *Rp. sphaeroides*. Din figură se vede că

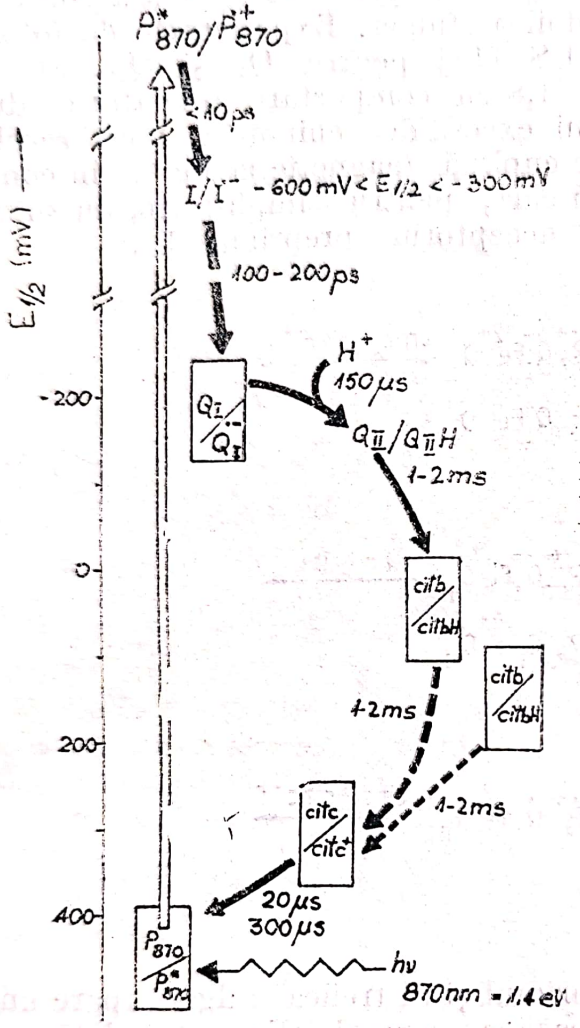


Fig. III—9. — Potențialele de semiundă ale cuplurilor implicate în sistemul curgere de electroni la *Rp. sphaeroides* [50].

starea intermediară P^F (notată pentru simplificare numai cu I) are un potențial redox mai pozitiv decît al dimerului excitat $(Bchl)_2^*$ în starea cea mai joasă de singlet (notată prin P_{870}^*) încît este redusă de acesta. La rîndul său, intermediarul redus $I^{\cdot -}$ transferă rapid electronul (100—200 ps) acceptorului primar, caracterizat de un potențial redox și mai puțin negativ ($\sim$ — 200 mV). Are loc apoi transferul electronului către cupluri cu potențiale din ce în ce mai joase, pînă la urmă reducîndu-se citocromul c oxidat, care reintră în ciclu.

III. 3. Fotosinteza din alge și plante verzi

III. 3.1. Considerații generale

Fotosinteza bacteriană, așa cum s-a arătat, are loc fără ca sistemul să degaje O_2. Aceasta este o trăsătură care o diferențiază de fotosinteza din alge și plantele verzi. Absența dezvoltării de O_2 în fotosinteza bacteri-

Scanned with OKEN Scanner

ană este interpretată prin existența unui singur sistem fotochimic, denumit BI ce funcționează similar cu sistemul PSI din plantele verzi, doar că acestea din urmă mai posedă în plus și un al doilea sistem fotochimic PSII care realizează descompunerea apei cu degajare de O_2.

În plante, moleculele de clorofilă sînt asociate cu membrane lipoproteice, cunoscute drept cloroplaste. Acestea au și în interiorul lor membrane cu o structură laminată constînd din săculeți cilindrici numiți *grana* în care sînt localizate moleculele de clorofilă și ale celorlalți pigmenți.

La absorbția unui foton, molecula de clorofilă excitată poate, după cum se știe, fie să emită fluorescență, fie să declanșeze anumite reacții care nu ar fi fost altfel favorizate din punct de vedere energetic. La cloroplaste s-a observat fluorescența moleculelor de clorofilă *a* (deși cu un randament cuantic relativ scăzut, $\ll 0{,}2$), dar nu a putut fi pusă în evidență emisia de fluorescență a moleculelor de clorofilă *b*. Acest rezultat a condus la concluzia ca moleculele de clorofilă *b* nu participă direct în fotosinteză. Aceasta din cauză că moleculele de clorofilă *b* fotoexcitate, transferă rapid surplusul lor de energie pe moleculele de clorofilă *a* care participă la fotosinteza propriu-zisă. Aceeași comportare este atribuită și celorlalți pigmenți cum sînt cei carotenoidici și ficobilinici, ceea ce precizează rolul acestora numai ca molecule antene ce captează energia radiațiilor solare, $h\nu$. Prezența moleculelor antene în așa-numitul centru de absorbție contribuie deci la îmbunătățirea aprovizionării plantei cu energie solară din regiunea spectrală în care clorofila *a* are o absorbție slabă, ceea ce apare evident din figura III—10. Acești pigmenți colectori de energie luminoasă împreună cu celelate molecule din centrul de reacție constituie unitatea de fotosinteză, notată simbolic PSU sau PS.

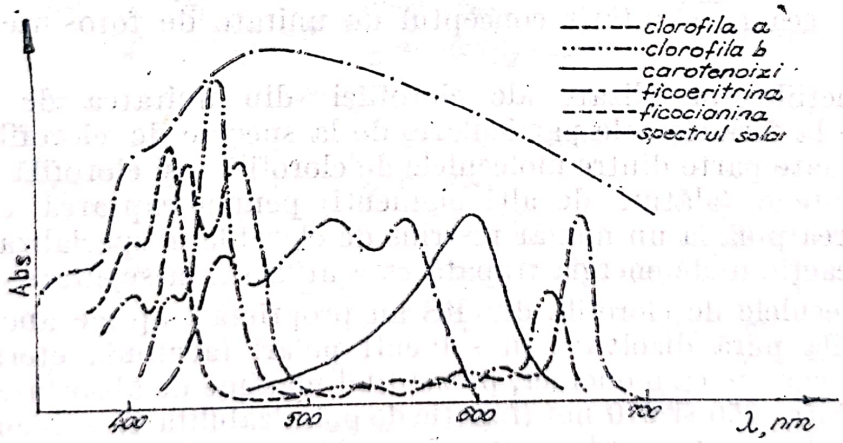


Fig. III—10. — Spectrele de absorbție ale pigmenților din plantele verzi.

Emerson și colab. (1956) au măsurat în cloroplaste izolate eficiența fotosintezei (prin numărul de molecule de O_2 eliberate de fiecare cuantă de lumină absorbită) la iradierea cu lungimi de undă diferite. Ei constată că pentru radiațiile cuprinse între $\lambda = 400 - 680$ nm, eficiența este practic constantă și relativ apropiată de valoarea sa maximă din acest domeniu. La iradierea însă cu lungimi de undă $\lambda > 680$ nm, eficiența scade rapid către zero (căderea roșie) deși moleculele de clorofilă

a, aşa cum se vede în figura III—10 mai absorb încă în acest domeniu. Dacă însă sistemul era iradiat simultan cu radiaţii 680 nm $< \lambda <$ 680 nm, eficienţa fotosintezei se restabilea, ba chiar mai mult, ea era mai mare decît suma eficienţelor obţinută la iradieri separate cu cele două lungimi de undă. Această observaţie constituie aşa-numitul *efect de îmbogăţire Emerson* care a sugerat că în cloroplaste trebuie să existe două unităţi de fotosinteză distincte, PSI şi PSII. Într-adevăr ambele fotosisteme pot fi dirijate de radiaţii cu lungimi de undă mai mici decît $\lambda =$ 680 nm, dar numai unul dintre ele poate fi declanşat cu $\lambda > 680$ nm şi anume PSI. Raportul între moleculele de clorofilă *a* şi clorofilă *b* este mult mai mare în PSI decît în PSII. În centrul de reacţie din PSI clorofila *a* se găseşte sub formă dimeră cu un maxim de absorbţie la $\lambda \geqslant 700$ nm numită şi P_{700}, în timp ce în centrul de reacţie din PSII, moleculele de clorofilă *a*, au o structură încă necunoscută, dar există evidenţe pentru un pigment P_{680} cu maxim de absorbţie la $\lambda = 680$.

Planta verde captează deci şi converteşte energia luminoasă prin reacţiile ce au loc în lamelele cloroplastelor constituite dintr-o colecţie de membrane cu două suprafeţe distincte. Una din suprafeţe se caracterizează printr-o distribuţie de particule mai mari iar cealaltă suprafaţă, printr-o distribuţie de particule proteice mult mai mici. Membrana prezintă deci două părţi între care decurge procesul de conversie cuantică. Mecanismul exact al proceselor care au loc în cloroplaste nu este încă total cunoscut, dar multitudinea de rezultate experimentale în special de la studiile de fotoliză fulger combinate cu RES asupra cloroplastelor intacte, sau asupra pigmenţilor extraşi cu diverşi solvenţi, au permis să se creeze o reprezentare intuitivă privitoare la modul cum decurg procesele fotosintetice cu transfer de electron.

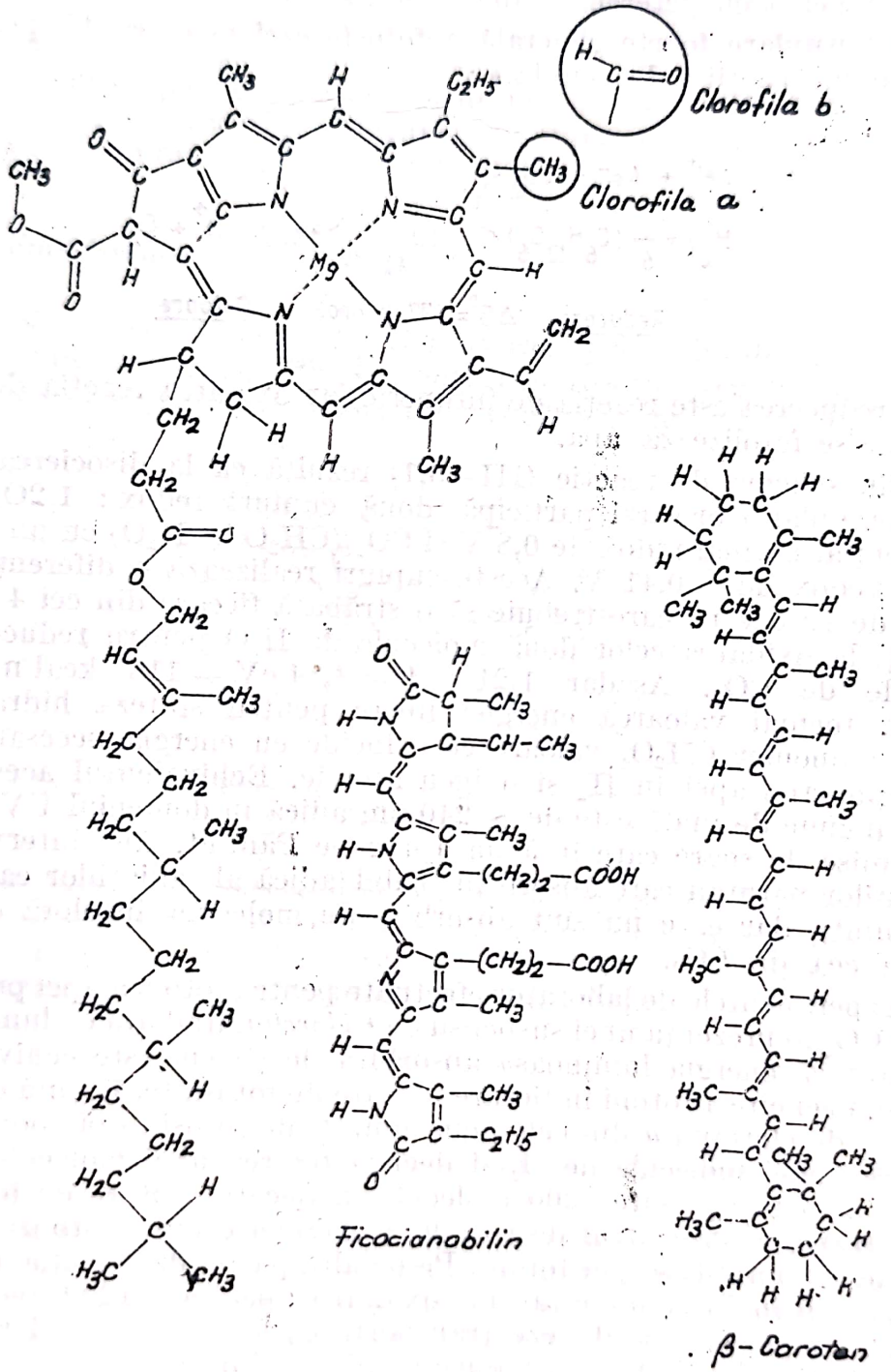
Experienţele lui Emerson şi Arnold [51, 52] de fotoliză fulger au condus la ideea că funcţia clorofilei în fotosinteză este un fenomen cooperativ şi anume un număr mare de molecule (de ordinul sutelor), coopereză pentru convertirea energiei unui singur foton într-un electron şi o gaură pozitivă, ceea ce a întărit conceptul de unitate de fotosinteză PS sau PSU.

Funcţiile specializate ale clorofilei din unitatea de fotosinteză derivă de la formele sale particulare, de la speciile de clorofilă prezente. Cea mai mare parte dintre moleculele de clorofilă *a* şi clorofilă *b* sînt folosite ca antene (alături de alţi pigmenţi) pentru captarea cuantelor şi transferarea pînă la un număr restrîns de clorofilă *a* specializată din centrul de reacţie unde energia trapată este utilizată la separarea de sarcini.

Moleculele de clorofilă din PS au proprietăţi optice anormale faţă de clorofila pură. dizolvată în solvenţi polari (acetonă, eterul dietilic), în care se găseşte ca monomer, prezentînd maxime de absorbţie la lungimi de undă între 650 şi 670 nm (funcţie de polarizabilitatea solventului), spre deosebire de planta verde, între 680—700 nm. Această deplasare roşie *in vivo* arată că energia celui mai jos singlet excitat al clorofilei antenă Chl 680 este mai joasă decît a clorofilei monomere şi evident este mai mare decît a clorofilei P_{700} din centrul de reacţie care duce la traparea ei. De asemenea clorofila din planta verde este foarte slab fluorescentă (randament, 0,03) iar soluţia diluată de clorofilă *a* pură emite cu un randament de $\sim$ 0,2. Astfel de rezultate conduc la ideea că în PS există specii de clorofilă diferite de cea monomerică. Într-adevăr conform structurii ei, pe care o prezentăm mai jos, clorofila ar putea reacţiona prin grupa

Scanned with OKEN Scanner

$>C=O$ ca donor faţă de atomul de Mg al unei alte molecule de clorofilă ce funcţionează ca un acceptor, generînd astfel dimerul $(Chl\ a)_2$ sau oligomerul $(Chl\ a)_n$ evidenţiaţi în soluţii concentrate de hidrocarburi alifatice [53]. O astfel de soluţie absoarbe în jur de 678 nm deci similar cu clorofila antenă Chl 680 din planta verde, ceea ce conduce la concluzia că *in vivo* clorofila antenă trebuie să aibă o structură oligomeră [54].



S-a dovedit că molecula de clorofilă poate interacţiona cu liganzi bifuncţionali formînd structuri care aduc o deplasare roşie între 680—700 nm. Astfel de liganzi bifuncţionali sînt de tipul RXH în care R = H sau alchil, X = O, S sau NH cu care clorofila poate interacţiona. Cel mai important ligand din această categorie este apa, formîndu-se aducţi

clorofilă-apă cu o puternică deplasare roşie şi fotoactivitate la 740 nm, de aceea se presupune că astfel de formaţii pot juca un rol important în centrii de reacţie.

Clorofila antenă din PS poate exista ca şi în cazul bacterioclorofilei sub forma unor complecşi clorofilă-proteină formaţi dintr-o asociere specifică a clorofilei ce coordinează la lanţurile aminoacide ale proteinei din membrana tilacoidă. Dealtfel asemenea complecşi au şi fost izolaţi prin extragerea cu detergenţi din membrana tilacoidă [55].

O formulare foarte generală a fotosintezei este redată prin următoarele două reacţii redox cuplate :

$$\left.\begin{matrix} 4H^+ + 4e^- + CO_2 \\ H_2O + \frac{1}{6}(C_6H_{12}O_6) \end{matrix}\right\rangle \xrightarrow[(Chl)]{h\nu} \left\langle\begin{matrix} 2H_2O \\ 4e^- + 4H^+ + O_2 \end{matrix}\right. \qquad \text{(III—3,1)}$$

Reducere $\Delta G^0 = 477$ kJ/mol Oxidare

în care reducerea este reacţia de întuneric iar oxidarea reacţia de lumină prin care se fotolizează apa.

Din schema de reacţie (III—3,1) rezultă că la disocierea apei în fotosinteza plantelor verzi participă două cupluri redox : $1/2O_2/H_2O$ cu un potenţial normal redox de 0,8 V şi $CO_2/(CH_2O + H_2O)$ cu un potenţial normal redox de — 0,41 V. Aceste cupluri realizează o diferenţă de potenţial de 1,21 V pe care trebuie să o străbată fiecare din cei 4 electroni eliberaţi la oxidarea celor două molecule de H_2O pentru reducerea unei molecule de CO_2. Aşadar $1{,}21 \times 4 = 4{,}84$ eV = 115 kcal/mol = 477 kJ/mol, tocmai valoarea energiei libere pentru sinteza hidratului de carbon monomer CH_2O, valoare ce coincide cu energia necesară pentru descompunerea apei în H_2 şi oxigen atomic. Echivalentul acestei energii în lungime de undă este de ~ 240 nm adică în domeniul UV al radiaţiilor emise de soare care însă nu ajung pe Pământ. Aici intervine rolul pigmenţilor naturali care absorb în vizibil (adică al radiaţiilor care parvin pe Pământ), dar care nu sînt absorbite de molecula incoloră de apă şi nici de cea de CO_2.

Experimentele de laborator efectuate pentru fotoliza apei prin barbotare de CO_2 în prezenţa unei suspensii de *Chlorella*, iradiată cu lumină roşie, au arătat că energia luminoasă absorbită de sistem este echivalentul a 8 fotoni, deci cîte 4 fotoni în fiecare unitate de fotosinteză. Cum circa 2400 molecule de clorofilă *a* din cele două unităţi de fotosinteză cooperează la generarea unei molecule de O_2 şi deci la fixarea unei molecule de CO_2, rezultă că participă cîte 1200 molecule în fiecare unitate de fotosinteză pentru traparea în centrul de reacţie a energiei celor 4 fotoni (deci 300 molecule de clorofilă *a*, per foton). Pe de altă parte, din reacţia (III—3,1) s-a văzut că în PSII unde are loc oxidarea apei, cele 1200 molecule de clorofilă trebuie să coordoneze transportarea a 4 echivalenţi reducători ($4e^- + 4\,H^+$) în PSI pentru reducerea dioxidului de carbon. Aceasta înseamnă că circa 300 molecule clorofilă *a* contribuie la transportarea unui singur electron în fiecare unitate de fotosinteză, ceea ce implică transferarea fiecărui electron în două etape. Dintre acestea însă numai o singură moleculă de clorofilă *a* în fiecare PS este implicată în transportul fotosintetic

Scanned with OKEN Scanner

de electron. Celelalte molecule de clorofilă *a*, clorofilă *b* sau alți pigmenți servesc numai pentru captarea luminii și transferarea energiei de excitare a cuantei absorbite la o clorofilă *a* specială, P_{700} din centrul de reacție PSI.

În urma iradierii pot fi urmărite variațiile absorbției centrului de reacție PSI la $\lambda = 700$ nm, în schimb centrului de reacție PSII nu îi sînt specifice variații spectrofotometrice ; totuși a fost pus în evidență un intermediar [56] la 682 nm.

Următoarele paragrafe tratează despre cele două fotosisteme PSI și PSII în lumina cuceririlor științifice din etapa actuală, insistîndu-se în mod deosebit asupra lui PSII unde se realizează fotoliza apei.

III. 3.2. Fotosistemul PSI și PSII

Într-un mod sugestiv figura III—11 ilustrează principiul de funcționare a unei unități de fotosinteză PS. În centrul de reacție, fiecare moleculă de clorofilă excitată, în speță de clorofilă *a* se găsește într-o intimă apropiere

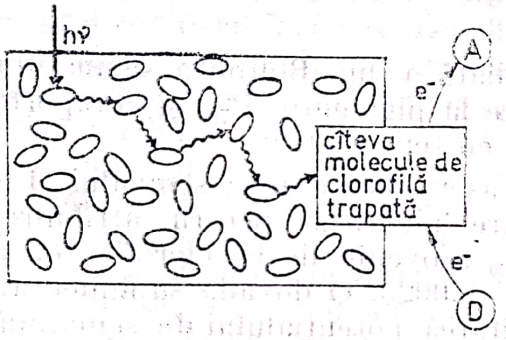


Fig. III—11. — Principiul de funcționare a unei unități de fotosinteză.

cu molecule donoare de electron D și altele acceptoare A. De aceea molecula A acceptînd electronul labilizat al clorofilei excitată care se oxidează la $Chl^{\bullet+}$, se reduce la $A^{\bullet-}$. În aceste condiții molecula donoare D redă clorofilei electronul lipsă, în conformitate cu schema :

$$D\overset{\frown}{Chl^{*}A} \longrightarrow D\overset{\frown}{Chl^{\bullet+}A^{\bullet-}} \longrightarrow D^{\bullet+}ChlA^{\bullet-} \qquad (III-3,1')$$

în care A fiind suficient de bine separat de D, cele două specii nu pot interacționa între ele.

Studiile sistemului de fotosinteză bacterian BI (tratat în paragraful precedent) a contribuit în mare măsură la lămurirea mecanismului de reacție al fotosistemului PSI din alge și plantele verzi cu care prezintă multe asemănări. În conformitate cu cele prezentate anterior, moleculele de clorofilă din centrul de absorbție trec la iradiere într-o stare excitată de singlet, transferînd această energie pînă la componenta P_{700} din centrul de reacție [57,58]. Yu, Ho și colab. [59] determină viața medie a clorofilei, *in vivo*, de ordinul picosecundelor, ceea ce atestă intervenția transferului energiei de singlet pînă în centrul de reacție, unde apare specia excitată P^{*}_{700}. Energia de excitare îi labilizează electronul încît poate fi ușor cedat unui acceptor potrivit, din centrul de reacție, notat P_{430} (neidentificat încă), astfel

că apare cationul radicalic $P_{700}^{\bullet+}$ odată cu decolorarea pigmentului. Prezența lui $P_{700}^{\bullet+}$ a fost depistată prin spectrometrie RES la iluminarea în cavitate cu $\lambda = 720$ nm, a cloroplastelor de spanac, cînd s-au obținut două semnale, prezentate în figura III—12 a. La încetarea iradierii se remarcă scăderea substanțială a semnalului I începută încă din timpul iradierii ($t_{1/2}$ = = 20—600 ms), astfel încît după încetarea iradierii (b), semnalul II mai persistă ($t_{1/2} = 3—10$ s) arătînd clar că cele două semnale provin de la specii diferite [60—62].

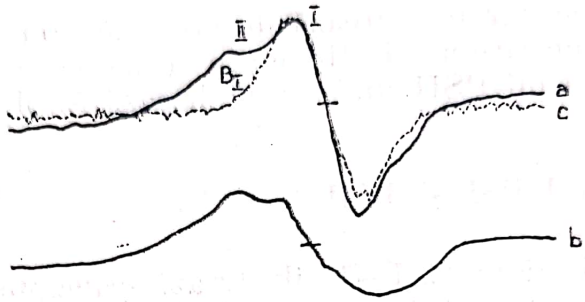


Fig. III—12. — Spectrul RES al cloroplastelor din spanac : a) la iradiere ; b) la încetarea iradierii : c) Spectrul RES la iradierea unui sistem de fotosinteză bacteriană.

O analiză detaliată a lui Bolton a semnalului I a adus precizări interesante cu privire la pigmentul P_{700} și comportarea speciei sale oxidate $P_{700}^{\bullet+}$ la variația cu temperatura.

Este frapantă asemănarea între semnalul I și BI provenit de la $P_{870}^{\bullet+}$, asemănare care pledează pentru atribuirea semnalului I, radicalului cationic $P_{700}^{\bullet+}$ provenit de la clorofila *a*, ambele semnale fiind situate la același $g = 2{,}0025$. O dovadă suplimentară a acestei atribuiri o reprezintă similaritatea potențialului de semiundă redox [64] obținut din variația intensității semnalului RES la iluminarea cloroplastelor de spanac și la oxidarea lor chimică la întuneric (fig. III—13).

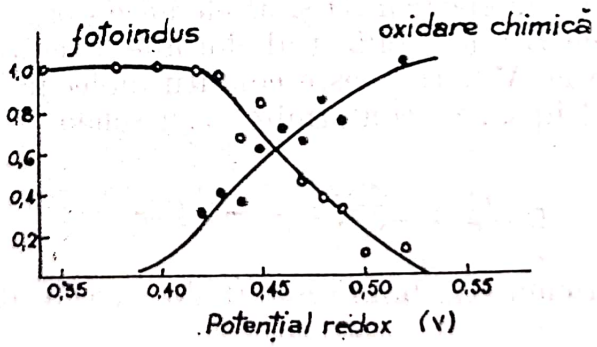


Fig. III—13. — Titrare redox pentru inducerea chimică a semnalului RES (●) și a celui fotoindus în cuantosomii cloroplastelor de spanac (○) [64].

S-a stabilit astfel că donorul primar de electron din PSI este $P_{700}^{*\bullet}$. Cercetările lui Bolton [62] folosind diverși acceptori și donori artificiali arată că pot exista trei mecanisme pentru transferul de electron, care să implice particulele din PSI, așa cum se vede din figura III—14. Acestea sînt : 1) recombinarea directă prin transferul înapoi de electron de la $P_{430}^{\bullet-}$ la $P_{700}^{\bullet+}$; 2) transfer ciclic de electron de la $P_{430}^{\bullet-}$ la $P_{700}^{\bullet+}$ prin intermediul

unui acceptor X; 3) transfer neciclic de la $P^{\bullet-}_{430}$ către un alt acceptor Y în defavoarea regenerării lui P_{700}, care poate fi realimentat cu electron de la un alt donor Z. Evident, calea 1) este favorizată numai dacă acceptorii secundari nu sînt disponibili (nici chiar O_2 nu se dovedește un bun

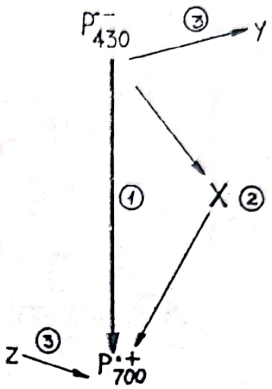


Fig. III—14. — Căile de reacție posibile ale transferului de electron între particulele din PSI.

acceptor) și dacă donorul Z nu este eficient. Introducerea unui donor artificial Z, pentru $P^{\bullet+}_{700}$, de ex. metasulfatul de fenazină, menține pe $P^{\bullet-}_{430}$ ca atare, încît la iradiere nu se mai obține semnalul I neexistînd specii P_{430} disponibile pentru acceptarea electronului excitat de la P^{*}_{700}. Dacă însă se adaugă un acceptor artificial Y, de ex. benzilviologen, care smulge rapid electronul de la $P^{\bullet-}_{430}$ reoxidîndu-l, capcana respectivă de electron din centrul de reacție se redeschide. Rolul de acceptor secundar *in vivo* [65, 66] pare să-i revină lui FRS, substanță ce reduce ferredoxina — un flavonoid cu peptidă — presupus că mediază reducerea ferredoxinei (o proteină nehemică ce conține legături Fe—S). Ferredoxina pare a fi asociată într-un complex ca ferredoxin-NADP-reductaza și ar reprezenta punctul terminal [67] al transferului de electron mediat de lumină în PSI. Datorită potențialului său de semiundă de —0,43 V, ferredoxina (a cărei structură nu este încă exact stabilită) este implicată în această cale neciclică, deși se pare că și în cea ciclică. Ca substanță X, donorul primar de electron în PSI, a fost sugerat citocromul f și plastocianina [68—71], determinîndu-se și timpul de transfer „la vale" al electronului către $P^{\bullet+}_{700}$, de circa 10 μs. Așadar la iradierea unității de fotosinteză PSI rezultă un oxidant slab $P^{\bullet-}_{430}$ și un reducător puternic NADP încît are loc o curgere de electron „la vale" de la primul la al doilea, acesta din urmă reducîndu-se la NADPH, așa cum se vede din figura III—15.

Fotosistemul II este prezent în alge și plantele verzi adică în organismele care dezvoltă O_2 sub acțiunea luminii. PSII conține pigmenți capabili să absoarbă lumina și să transfere energia de excitare pînă la clorofila *a* (transfer eterogen); apoi clorofila *a* transferă energia la alte molecule de clorofila *a* (transfer omogen) pînă se ajunge în centrul de reacție la clorofila *a*, denumită P_{680} (probabil un dimer). Privitor la mecanismul de captare al luminii, studiile cinetice *in vivo* efectuate pe alga unicelulară *Porfiridium cruentum* au evidențiat clar că ultimul component de cea mai joasă energie, din sistemul de antene, este clorofila *a*, alături de ea coexistînd și alți pigmenți, ficobilisomii, ce participă la transferul de energie [72] în PSII după cum urmează;

B ficoeritrina → R-ficocianina → alloficocianina → clorofila *a*

Urmărindu-se cinetica de emisie, prin tehnica laserului de picosecundă, s-a determinat timpul de creștere și de dispariție a fluorescenței lor,

la lungimile de undă caracteristice. Interesant de remarcat este faptul că în absența clorofilei *a*, timpul de viață al alloficocianinei este considerabil mărit de la 118 la 4000 ps, deoarece nu mai există acceptorul rapid de energie.

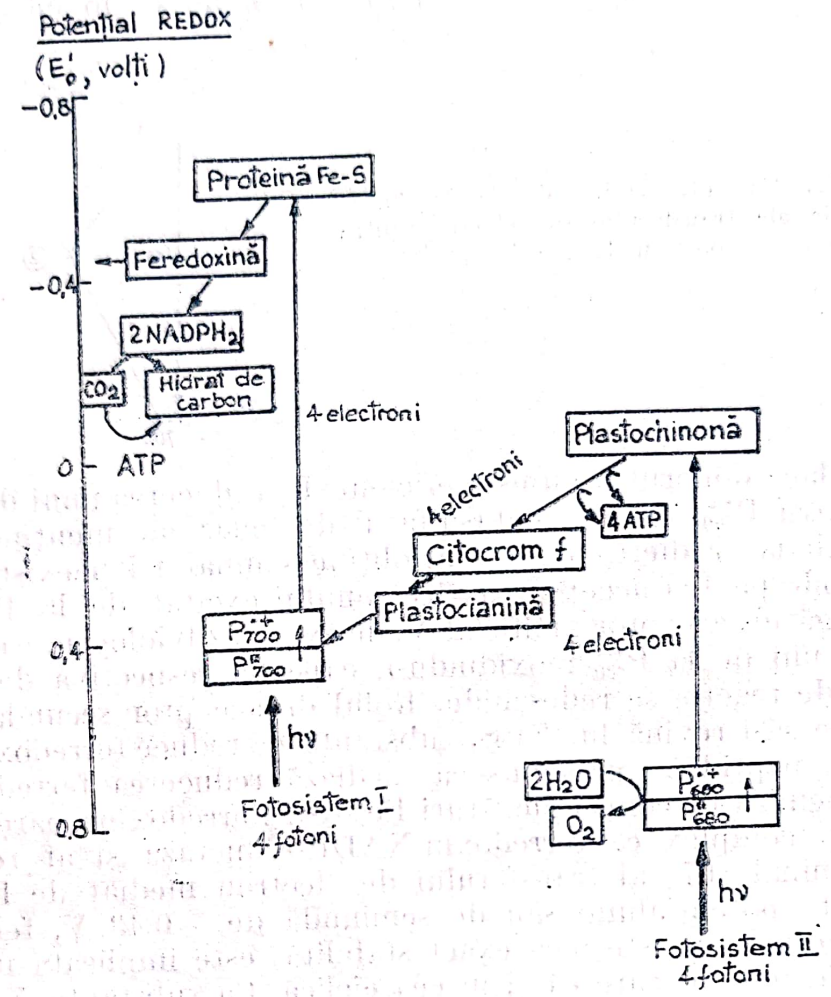


Fig. III—15. — Principiul de funcționare al schemei Z cu cele două fotosisteme PSI și PSII.

S-a stabilit că fluorescența cloroplastelor și a *Chlorellei* la temperatura camerei este emisă tot de clorofila *a*, din PSII. Timpul de viață și randamentul cuantic de fluorescență depind de numărul pulsurilor de lumină și de intensitatea lor. Astfel, efectul unui singur puls intens este atribuit anihilării singlet-singlet:

$$S_1 + S_1 = T_1 + T_1$$

iar efectul a două sau mai multe pulsuri de lumină poate fi atribuit unei stingeri singlet-triplet, rezultată de pe urma formării tripletului din primul proces [73, 74]:

$$S_1 + T_1 = T_1 + T_1$$

La intensități scăzute ($\sim 10^{14}$ fotoni/cm² per puls) timpul de viață este concordant cu cel rezultat din randamentul cuantic de fluorescență.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel pentru *Chlorella*, $t_{1/2}$ =450 ps și crește pînă la 1800 ps (corespunzător unui randament de fluorescență de 10%) cînd capcanele din centrul de reacție sînt închise. Această valoare este apropiată de cea obținută *in vitro* cu soluții diluate de pigment, deși concentrația medie a clorofilei *a* în PSII este cu mult mai mare, 10^{-1} M. Concentrația antenelor este deci suficient de mare pentru a asigura transferul rapid de energie printr-un mecanism Förster dar antenele sînt astfel aranjate încît în nici un caz să nu se găsească două dintre ele atît de aproape ca să interacționeze printr-o configurație de stingere, dacă una dintre specii este în stare excitată.

În ceea ce privește acceptorul primar de electron în PSII, semnalul II RES a dat o primă indicație prin valoarea factorului *g*, caracteristic pentru o semichinonă [75]. Kohl și Wood [76 a] au demonstrat legătura dintre semnalul II și plastochinonă, confirmată ulterior de Van Gorkom [76 b]. Rezultatele experimentelor RES efectuate cu cloroplaste de spanac, prin extracția plastochinonei cu hexan și apoi readăugarea ei, sînt foarte convingătoare, în sensul că semnalul II provine de la plastosemichinonă sau poate de la plastochromanoxil [77a] (dacă se ține seama de

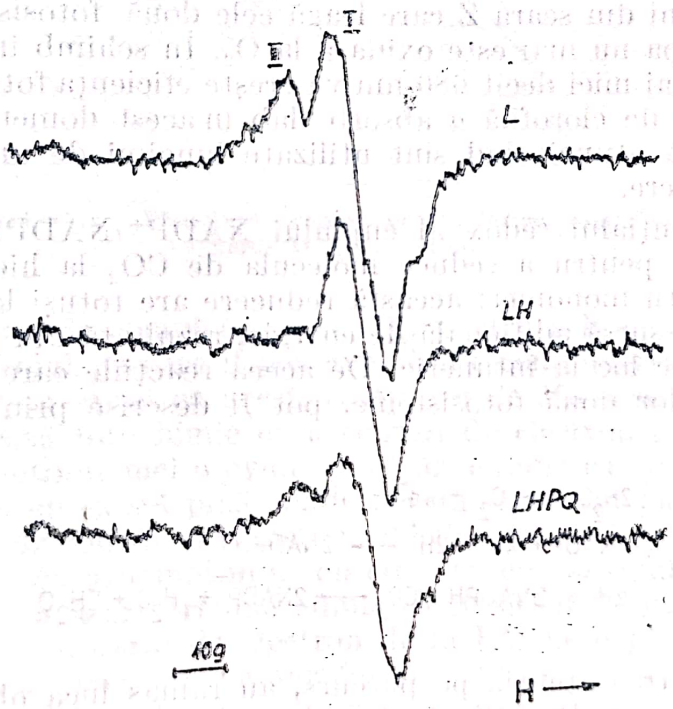


Fig. III—16. — Schemele RES de la iluminarea cloroplastelor de spanac; L = liofilizat; LH = liofilizat și apoi extras cu heptan; LHPQ = liofilizat, extras cu heptan și readăugat PQ.

asimetria acestui semnal). De aceea Porter desemnează acceptorul primar de electron primit de la P^*_{680}, doar simplu printr-o chinonă Q. Acesta este un transfer „la deal" așa cum se vede în figura III—15, din scala electrochimică a potențialelor redox. Pe de altă parte această figură, care arată legătura dintre cele două fotosisteme PSI și PSII, este cunoscută sub denumirea de schema Z.

Sînt interesante rezultatele obținute de Bolton și McInotsh [77b], care semnalează un fapt neobișnuit și anume că semnalele sînt inițial formate în modul de emisie de microunde RES, ceea ce reprezintă o indi-

cație că precursorul excitat este tripletul speciei de clorofilă P_{680}. Așadar din schema Z apare ca evident că deplasarea electronilor de la cele două molecule de H_2O către un acceptor puternic reductibil, necesită 4 cuante succesive (cîte două cuante per molecula de apă). În această viziune, curgerea de electron începe de la H_2O și este indusă de absorbția luminii de către pigmentul P_{680} din PSII care trece rapid în starea excitată de singlet. Electronul excitat se deplseză în josul gradientului de potențial prin intermediul plastochinonei (acceptorul primar), citocromului f și plastocianinei, eventual pînă la gaura pozitivă P^{+}_{700} din centrul de reacție, rezultată în urma transferului de electron excitat de la P^{*}_{700} din PSI. În cursul acestui transfer este generat din ADP și ortofosfat ATP-ul cu un conținut energetic ridicat. Prin excitarea pigmentului P_{700} electronul labilizat se deplasează pe un nivel înalt reducător care în principiu ar putea conduce și la hidrogen molecular. În baza acestui mecanism, efectul de îmbogățire Emerson capătă acum înțeles [78]. Așa cum s-a mai menționat, numai unitatea fotochimică PSI este acționată de radiațiile cu lungime de undă mai mare ca 680 nm, ce generează specia P^{+}_{680}. Într-o astfel de situație unitatea PSII nu este acționată, astfel încît transferul de electroni din scara Z care leagă cele două fotosisteme încetează și bineînțeles apa nu mai este oxidată la O_2. În schimb iradierea cu lungimi de undă mai mici decît 680 nm va crește eficiența fotosintezei. Deoarece moleculele de clorofilă *a* absorb slab în acest domeniu, se obține o eficiență mărită atunci cînd sînt utilizate lungimi de undă, $680 < \lambda < 680$, la iradiere.

Deși potențialul redox al cuplului $NADP^+/NADPH$ de $-0{,}32$ V este insuficient pentru a reduce molecula de CO_2 la hidrați de carbon ($-0{,}41$ V pentru monomer) această reducere are totuși loc datorită prezenței de ATP, sursă adițională de energie, rezultată din procesul de fosforilare care are loc la întuneric. De aceea reacțiile care au loc în baza funcționării celor două fotosisteme, pot fi descrise prin :

$$\begin{cases} 2H_2O \longrightarrow O_2 + 4e^- + 4H^+ \\ 2NADP + 4e^- + 2H^+ \longrightarrow 2NADPH \\ 2H^+ + 2NADPH + CO_2 \longrightarrow 2NADP^+ + H_2O + CH_2O \end{cases}$$

Așa cum s-a atras atenția pe parcurs, au rămas încă obscure structura acceptorului primar P_{430} din PSI, a acceptorului secundar FRS, a ferredoxinei și a complexului ei cu NADP-reductaza. Totuși, rezultatele cercetărilor asupra grupului de proteine cu legătura Fe—S ca ferredoxina, hidrogenaza și chiar nitrogenaza, sînt foarte încurajatoare [79—82]. Aceste rezultate corelate cu structura cristalină cunoscută a ferredoxinei bacteriale [83] a făcut posibilă elaborarea unui model și pentru structura ferredoxinei din planta verde. S-a sintetizat chiar un compus a cărui caracteristică constă în doi atomi de Fe legați prin punți sulfhidrice. Hidrogenaza pare să aibă o structură de același tip, arătată în figura III—17.

La fiecare capăt al celor două fotosisteme au loc procese enzimatice distincte și anume: la PSI sub acțiunea ferredoxin-NADP-reductazei sau hidrogenazei (depinde de planta sau alga respectivă), iar la PSII sub acțiunea unui complex polinuclear de mangan care fotocatalizează reacția

Scanned with OKEN Scanner

de descompunere a apei, probabil printr-o secvență de tipul (I—2,8). Acest complex realizează sub acțiunea luminii transferul a patru electroni de la două molecule de apă, cu degajare de oxigen molecular, fără producere de radiacali liberi sau alți intermediari. Structura exactă a acestui catalizator de Mn nu este încă stabilită, cu toate că au fost sintetizați

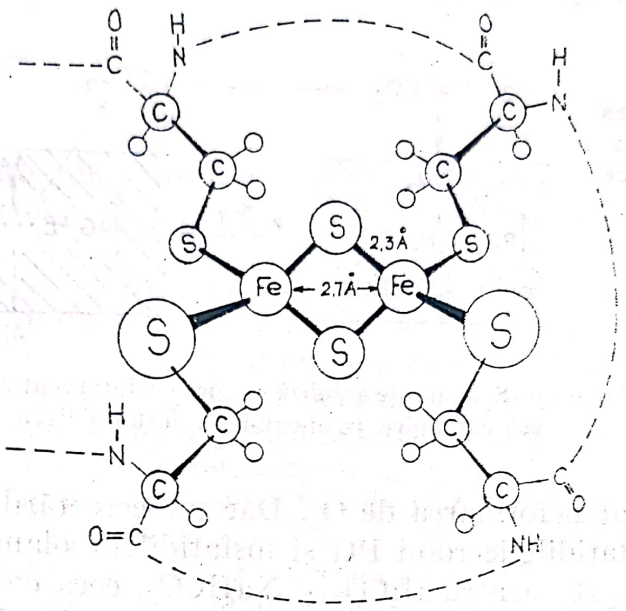


Fig. III—17. — Structura propusă pentru ferredoxina din planta verde și hidrogenază.

nenumărați astfel de complecși [84—89], pentru a li se studia proprietățile și înțelege rolul pe care îl pot avea la descompunerea apei. Informațiile de pînă acum arată că acești complecși de Mn în stări superioare de oxidare acționează fotochimic ca acceptori de electron iar pentru cei de Mn(II) nu s-a obținut nici o evidență că ar acționa ca donori de electron. Cu alte cuvinte, nu există pînă acum nici un argument plauzibil că prima etapă din PSII ar consta în transferul de electron de la complexul de Mn excitat, la P_{680}, cu atît mai mult cu cît o specie de tipul $P_{680}^{\cdot -}$ nici nu a fost observată. Ca atare trebuie admis că procesul fotochimic primar în PSII constă în transferul de electron de la P_{680}^{*} la o plastochinonă (așa cum s-a arătat la începutul paragrafului), care să asigure formarea radicalilor cationici $P_{680}^{\cdot +}$. Deoarece însă revenirea electronului transferat este foarte rapidă, pentru a preveni acest proces ar trebui să fie realizată o legătură intimă permanentă între complexul de Mn și clorofila P_{680}, spre exemplu prin formarea unui complex între acestea două, astfel ca transferul electronului de la compusul cu Mn la clorofilă să fie facilitat printr-un proces intramolecular.

Din schema de reacție (III—3,1) rezultă că pentru obținerea de O_2, 4 electroni trebuie să fie extrași simultan din centrul de reacție încît 4 fotoni trebuie să fie simultan absorbiți de 4 molecule de clorofilă. Evident, s-ar putea obiecta că acest eveniment are o probabilitate foarte mică încît formarea oxigenului molecular printr-un astfel de mecanism are șanse mici. Kreutz [89] spre exemplu consideră ca valabil pentru fotoliza apei un mecanism prin intermediul unui peroxid. În membrana fotosintetică neexistînd însă catalază [90], este exclusă H_2O_2 ca intermediar pero-

xidic din a cărei descompunere să rezulte O_2. Pe de altă parte cercetările arătaseră că inelele porfirinice ale clorofilelor sînt aranjate în faza lipidică a membranei (la marginea lipidică a proteinei sau în partea centrală a unui strat lipidic bimolecular de digalactolipide), ceea ce ridică întrebarea cum pot ajunge moleculele de H_2O într-un centru hidrofob pentru

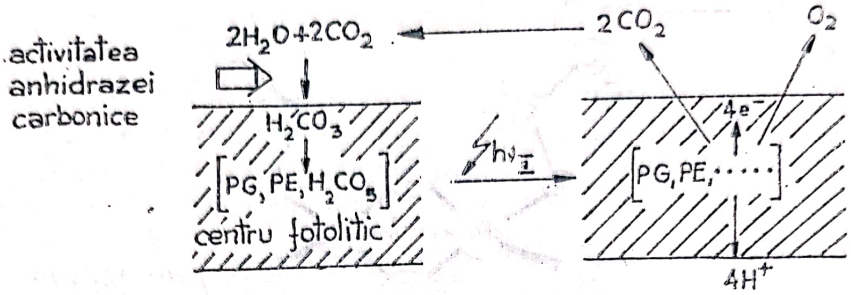
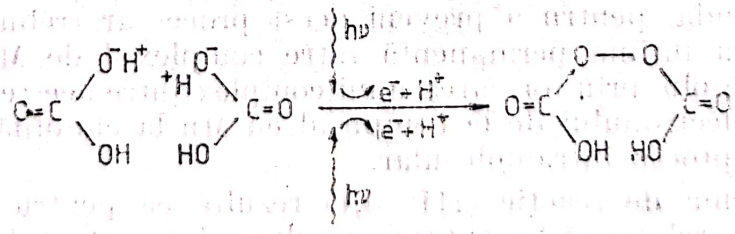


Fig. III—18. — Schema de fotoliză a apei cu intervenţia anhidrazei carbonice în membrana fosfolipidică.

a servi ca substrat la formarea de O_2. Dar tot cercetările asupra lipidelor au arătat că fosfatidilglicerolul PG şi fosfatidiletanolamina PE au o afinitate deosebită [91] pentru H_2CO_3 şi $NaHCO_3$, ceea ce îl face pe Kreutz să considere că CO_2 trebuie să fi transportorul de H_2O sub formă de H_2CO_3. Această cuplare este realizată local chiar la pH 7,5 numai datorită anhidrazei carbonice (pe partea exterioară a membranei). Cu alte cuvinte, fotoliza apei trebuie privită ca un proces catalizat de CO_2 într-un complex fosfolitic care este accelerat de anhidraza carbonică în membrana fotosintetică, aşa cum este arătat sugestiv în figura III-18. În acest caz e^- şi H^+ nu provin direct de la H_2O ci din H_2CO_3 astfel încît intermediarul reacţiei din care se degajă O_2 trebuie privit ca un peroxid al acidului carbonic. Ca atare la formarea lui trebuie să coopereze două fotoreacţii simultane astfel că la un fulger de lumină de intensitate foarte mare să poată fi îndepărtat cîte un electron şi un proton de la fiecare din cele două molecule complexate cu H_2CO_3 :

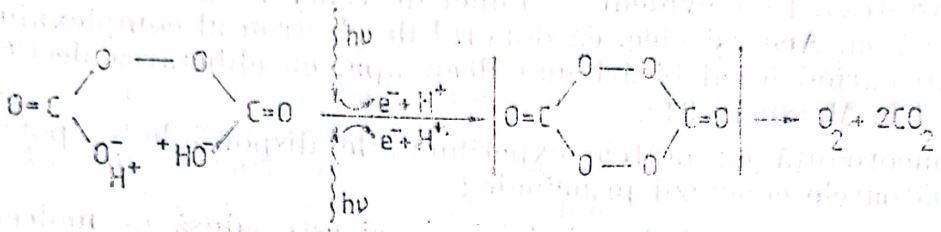


(III—3,2)

Un astfel de mecanism este în concordanţă cu mecanismul în 4 etape propus de Joliot şi Kok [92a, b, c] pentru degajarea de O_2. Formarea unui astfel de peroxid stabil, dimer al acidului carbonic, este asigurată dintr-un singur fulger de lumină, astfel că la un al doilea fulger va mai apărea încă un astfel de peroxid, încît la primele două fulgere nu este posibilă apariţia de O_2. La al treilea fulger însă, unul din cei doi

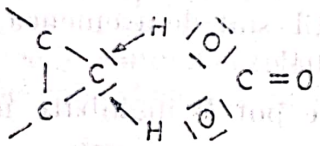
Scanned with OKEN Scanner

dimeri peroxidici este oxidat din nou, cu formarea unui intermediar diperoxidic nestabil, care se descompune spontan cu degajare de O_2 și CO_2, conform reacției :



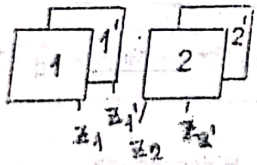
(III—3,3)

Celălalt dimer peroxidic suferă aceeași transformare la al patrulea fulger după care centrul de reacție din PSII este inactivat prin consumarea moleculelor de H_2CO_3. Ele sînt regenerate din cele 4 molecule de CO_2 (eliberate la fulgerul 3 și 4) printr-un proces de schimb difuzional în faza lipidică. Din aceste considerații mecanistice rezultă că în centrul de reacție PSII interacția acidului carbonic cu apa este înlocuită în mare măsură prin interacțiile acestuia cu grupele polare ale lipidelor. Un astfel de mecanism cere existența a patru poziții reactive de legătură identice (notate simbolic cu z) în centrul de scindare al apei. Acestea se pot realiza prin cooperarea a doi dimeri adiacenți [93] de Chl *a* 682. Fiecare poziție z a unei molecule de Chl *a* leagă la întuneric o moleculă de H_2CO_3 într-o manieră sterică definită. Kreutz consideră că cea mai probabilă poziție z este aproape de inelul I pirolic datorită caracterului hidrofob al zonei inelului porfirinic și faptului că momentul de tranziție roșie este aranjat în direcția inelului I și II pirolic. O astfel de cuplare cere însă ca gruparea etilică de la inelul I să fie transformată în una epoxidică (motiv pentru care prezența de O_2 în faza inițială a scindării apei este indispensabilă) și este realizată prin punți de hidrogen de tipul :



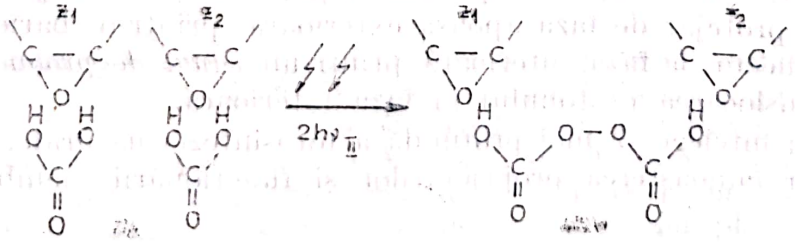
(III—3,4)

Fiecare dimer de Chl *a* 682 trapează un singur foton de la lumina unui fulger, încît doi astfel de dimeri (1,1′ și 2,2′) cooperează la formarea unei



(III—3,5)

molecule peroxidice din 2 molecule de H_2CO_3, legate spre exemplu la clorofilele 1 și 2 :



(III—3,6)

La al doilea fulger se formează al doilea peroxid cu a doua pereche de H_2CO_3 legată de clorofilele 1′ și 2′ a doi dimeri etc. În felul acesta cooperarea a doi dimeri adiacenți de clorofilă [93] complexați cu 4 H_2CO_3 face să se înțeleagă mecanismul în 4 etape al formării de O_2 din scindarea apei în fotosinteză. Este evident un punct de vedere, dar nu unicul care se poate imagina. Aceeași idee, că donorul de electron al complexului de Mn este mai curînd ionul bicarbonat decît apa, cu eliberarea de CO_2 și O_2, găsim și la Metzner [94].

În concordanță cu faptele experimentale disponibile se pot desprinde următoarele concluzii principale:

— energia în centrul de scindare a apei este adusă de moleculele speciale de clorofilă *a* excitate [95, 96] (notate P_{680} sau Chl_{sp}). Timpul de înjumătățire pentru excitarea și oxidarea ei este <20 ns, în timp ce pentru consumarea speciei oxidate, de 0,2 ms;

— în centrul de scindare a apei trebuie să coopereze simultan două reacții de lumină [97];

— acceptorul primar de electron este o plastochinonă specială PQ, notată de unii autori [98, 99] și X—335. Timpul de înjumătățire al procesului de reducere a acestei chinone coincide cu $t_{1/2}$ de oxidare a lui P_{680} (< 20 ns), în schimb cel de reoxidare a lui $PQ^{\cdot -}$ este ceva mai mare, 0,6 ms;

— măsurătorile izotopice [100] efectuate în experimentele cu $H_2^{18}O$ au relevat că două treimi din oxigenul degajat provine din apă;

— CO_2 este însă necesar la scindarea apei, stabilindu-se rolul său catalitic, proces în care este implicată și anhidraza carbonică. S-a stabilit de asemenea necesitatea prezenței moleculelor de O_2 încă din etapa inițială;

— ionii de Mn și de Cl sînt de asemenea indispensabili în sistemul fotosintetic PSII [101—104].

Toate aceste rezultate pot fi înglobate în următoarea schemă generală de scindare a apei:

$$1/2\ H_2O \xrightarrow[(Cat.Mn)_{Ox}]{h\nu} 1/4\ O_2 + (Cat.Mn)_{Red} \qquad (III—3,7)$$

$$(Cat.Mn)_{Red} + Fd^{3+} \xrightarrow{h\nu} Fd^{2+} + (Cat.Mn)_{Ox} \qquad (III—3,8)$$

$$2Fd^{2+} + 2H^+ \xrightarrow{\text{Hidrogenaza}} H_2 + 2Fd^{3+} \qquad (III—3,9)$$

— centrul de scindare a apei foarte probabil este aranjat în centrul membranei, protejat de faza apoasă exterioară printr-o barieră hidrofobă, dar conectat la faza interioară printr-un *canal de proton* care face posibilă translocarea protonului în faza interioară.

Pentru înțelegerea mai profundă a fotosintezei naturale, este necesară desigur cunoașterea proprietăților și funcționării membranei tilecoide.

Scanned with OKEN Scanner

III. 4. Aspectul aplicativ al conversiei energiei luminoase prin fotosinteză și sisteme biomimetice

P. Paul și R. P Choudhury [105] comunică pentru prima oară la Conferința Internațională de Conversie Fotochimică și Stocare de Energie Solară din 1976, că dacă fotosistemul I din planta verde (care sub acțiunea luminii produce un reducător foarte puternic) este cuplat cu hidrogenaza bacteriană, generează H_2.

Mai mult chiar, energia solară poate fi trapată și într-o baterie solară bazată pe centrii de reacție fotochimici ai organismelor fotosintetice. Într-adevăr, așa cum s-a văzut, sub acțiunea luminii, clorofila ca și bacterioclorofila excitată, transferă electronul, cu apariția formelor lor oxidate și a acceptorilor corespunzători reduși, generînd două sisteme redox ce diferă între ele printr-un potențial cuprins între 0,5 și 1 V. Astfel de centri de reacție izolați, de exemplu dintr-o bacterie fotosintetică, depuși pe o suprafață de sticlă sau metalică unde ubichinona acționează ca acceptor primar, permite desfășurarea secvenței de reacții din baterie.

Pe marginea aceleiași idei, Seibert [106] subliniază de asemenea că folosirea doar a sistemului fotochimic primar la construirea unui dispozitiv de conversie va conduce la o eficiență a conversiei mai mare decît cea din fotosinteza plantelor. Totodată, astfel de investigații sugerează posibilitatea realizării *celulelor solare biologice*, care în viitor vor putea competiționa cu cele mai bune dispozitive fotovoltaice.

Bolton și Hall [107] folosind cloroplaste, fragmente de cloroplaste, particule din fotosistemul I, fragmente membranice și centri de reacție bacterieni, au demonstrat posibilitatea folosirii acestora în celule fotoelectrochimice pentru conversia energiei solare în electricitate.

Revenind la ideea folosirii reacțiilor fotosintetice pentru producere de H_2, a rezultat că orice sistem tip plantă este capabil să producă H_2 în prezența hidrogenazei. Această idee a fost confirmată în laborator [108 a, b] folosindu-se în acest scop componentele naturale din frunze și bacterii, așa cum este exemplificat schematic în figura III—19.

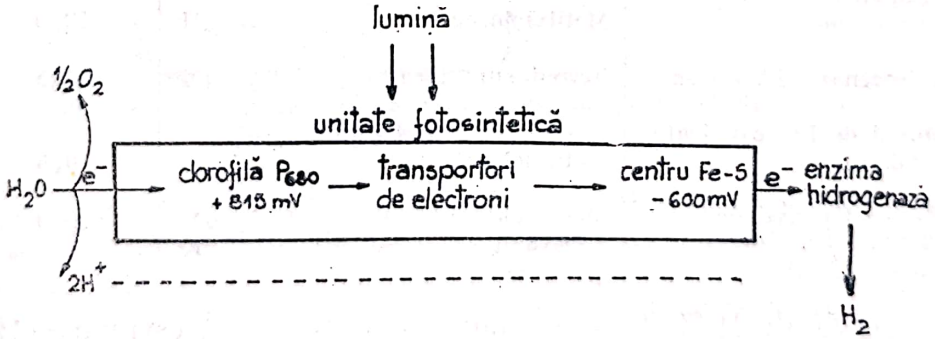


Fig. III—19. — Folosirea energiei solare la producere de H_2 cu ajutorul sistemelor fotosintetice [108—a].

Sub acest aspect există însă dificultăți legate de stabilitatea sistemelor *in vivo*, semnalate de mai mulți cercetători din domeniu [109—111]. Cloroplastele izolate, de exemplu, își pierd rapid activitatea fotosintetică dacă funcționează la lumină și în prezență de O_2. Membranele de cloroplaste pot fi totuși stabilizate într-o măsură oarecare prin adăugare de acizi grași și captatori de O_2, sau prin încapsularea cloroplastelor în filme

de alginat de calciu [112a]. Astăzi se dispune de un număr oarecare de hidrogenaze stabile la oxigen, care cuplează cu electronii și protonii eliberați din apă, pentru a genera H_2, evident în prezența unor mediatori potriviți [112b].

În tabelul III—1 sînt sintetizate rezultatele unor astfel de cercetări. Unul din aceste sisteme de exemplu [108] nu a putut funcționa continuu decît 6—7 ore, încît mai sînt necesare încă multe cercetări în această direcție. O evaluare economică preliminară a condus la o eficiență a conver-

Tabelul III—1

Evoluția hidrogenului din apă, catalizată de cloroplaste [112 a]

Activator de H^+	Mediator de e^-	$[H_2]$	μmoli de H_2 / mg clorofilă/oră
Hidrogeneza *Clostridium pasteurianum*	*Ferredoxin Spirulina*	15 μM	40
	Flavodoxin *Megasphaera elsdenii*	18 μM	19,5
	Metilviologen	5 μM	2,0
	Metilviologen 5 μM + $MgCl_2$ 5 mM		3,5
	Metilviologen	50 μM	0
	"Jeevanu" 1 mg/ml		4,1
	Cluster Fe—MO—S	1 mM	11,1
Hidrogenaza *Desulfobrio*	Metilviologen	25 μM	8,3
Hidrogenaza *Desulfovibrio* legată la aminosphaerosil	Metilviologen	25 μM	4,8
,,	Citocrom c_3	5 μM	13,1
Hidrogenaza *Thermoautotrophicum methanobacterium*	Ferredoxin *Spirulina*	15 μM	1,0
	Metilviologen	25 μM	13,0
Hidrogenaza *Thiocapsa*	Ferredoxin *Spirulina*	25 μM	14,5
Dioxid de Pt (catalizator Adam)	Metilviologen	50 μM	9,5
Pt-alcool polivinilic	Metilviologen	50 μM	16,9
,,	"Jeevanu"	1 mg	0

siei de energie de 10%. Cînd s-a făcut această primă estimare (1976) rezulta că folosirea unui astfel de sistem în regiunea de deșert din sud-vestul Statelor Unite ale Americii, ar putea produce 9 moli de H_2/m^2 în fiecare zi, ceea ce în cazul cînd astfel de colectori s-ar utiliza pe o suprafață de 130 km^2, ar conduce la 2500 tone H_2/zi.

Paralel cu investigațiile în această direcție, par a cîștiga tot mai mulți adepți cercetările privind folosirea unor sisteme artificiale care să le mimeze pe cele naturale din bacterii, alge și plante. În acest caz pentru obținerea de H_2, se va utiliza în loc de hidrogenază, un catalizator Fe—S, de tipul ferredoxinei, în loc de cloroplaste, o membrană strat sau vesi-

Scanned with OKEN Scanner

culă cu clorofilă, precum și un catalizator de Mn pentru degajarea oxigenului molecular din apă, cu alte cuvinte un *sistem biomimetic*. Astfel de sisteme se apreciază [111—117] că pot avea o eficiență intrinsecă cu mult mai mare decît a prototipului *in vivo*, încît nu este exclus ca în viitor sistemele biomimetice să ofere avantaje semnificative în raport cu cultivarea plantelor verzi. Succesul folosirii aplicative a sistemelor biomimetice depinde în cea mai mare măsură de înțelegerea exactă a proceselor din fotosinteza naturală întrucît ele trebuie să mimeze trăsăturile esențiale ale fotosintezei din plantele verzi, conversia decurgînd însă abiologic. Rezolvarea unei astfel de probleme este o chestiune de timp în sensul că trebuie să se ajungă la crearea în laborator a speciei de clorofilă care să aibă aceleași proprietăți optice, redox și fotochimice cu prototipul natural și evident aceleași doleanțe sînt în principiu valabile pentru fiecare component biomimetic din sistemul utilizat. Aceștia trebuie astfel asimilați încît să mimeze o unitate fotosintetică PSU care în principiu să funcționeze ca o pompă de electron, cu ajutorul energiei luminoase, așa cum este prezentat în figura III—20. Energia luminii captată de moleculele

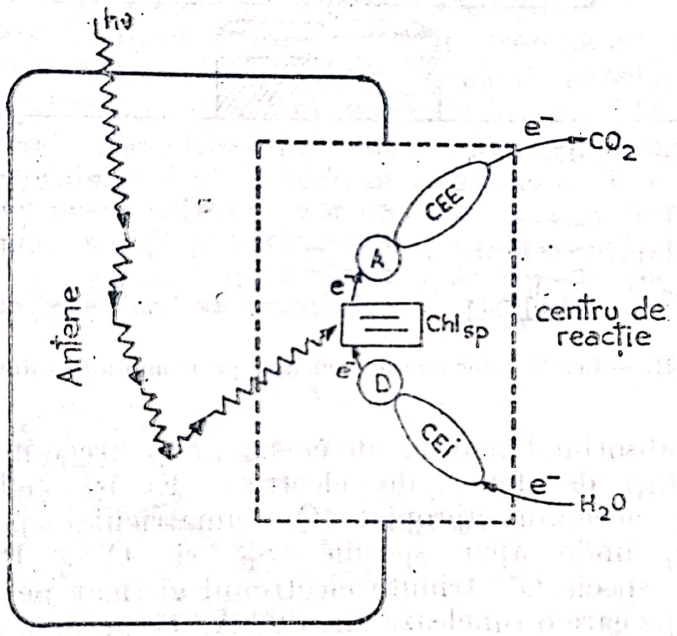


Fig. III—20. — Unitatea de fotosinteză, pompă de electroni prin intermediul energiei luminoase [112].

tip antene este transferată moleculelor de clorofilă specială Chl_{sp} de tipul celor din centrul de reacție. Chl_{sp} transferă imediat un electron pe acceptorul primar A care la rîndul lui îl transferă în regiunea apoasă a clorofilei printr-un așa-numit canal de electron către exterior (CEE), unde decurg reacțiile fotosintezei. Concomitent un electron extras din apă este condus printr-un canal de electron către interior (CEI) la o moleculă D ce acționează ca donor față de Chl_{sp} restabilind clorofila în forma sa inițială. Dacă se ține seama și de rolul membranei în fotosinteză, sistemul biomimetic cel mai fidel fotosintezei ar trebui să funcționeze în celula ipotetică [115, 116], exemplificată în figura III—21. După cum se vede, o membrană fosfolipidică în care sînt incluși și carotenoizi, separă cele două compartimente ale celulei, în fiecare fiind prezent catalizatorul tipic : *catalizatorul de Mn, MnL, în compartimentul unde se degajă* O_2 din

Scanned with OKEN Scanner

fotoscindarea apei (cînd apar ioni H^+) și *catalizatorul FeL* (de tip Fe—S) *în compartimentul din care se dezvoltă* H_2, unde apa se alcalinizează. Pe fața membranei din compartimentul O_2 este implantat fotosensibiliza-

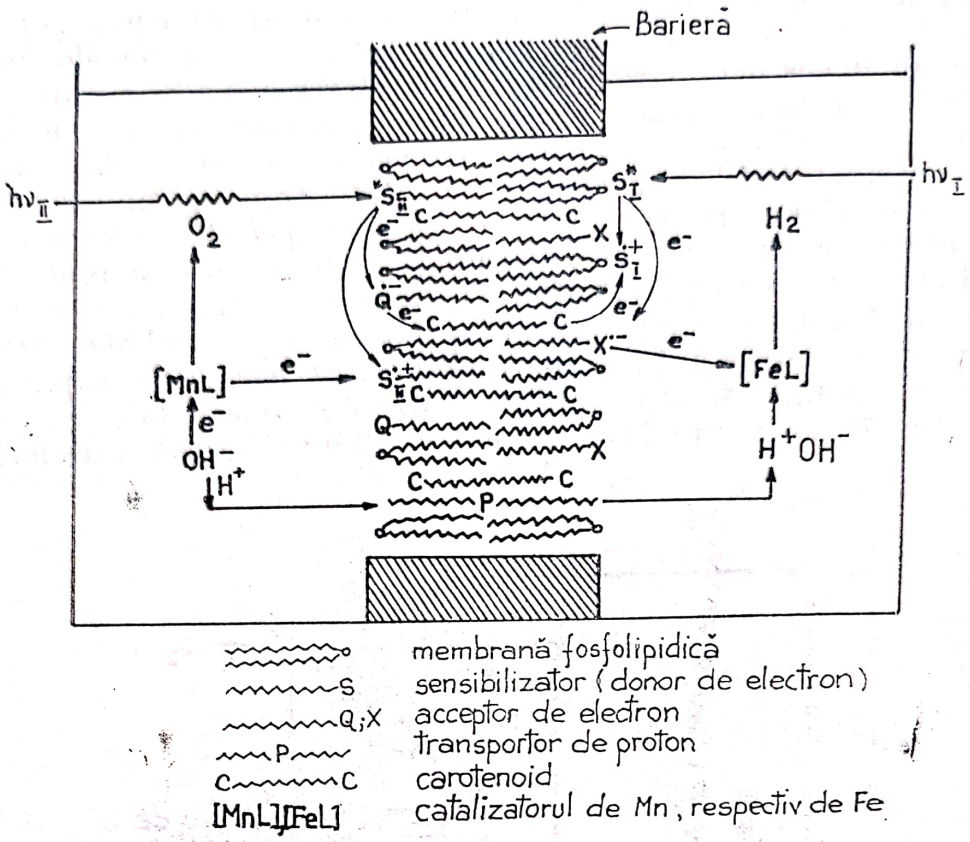


Fig. III—21. — Celulă fotochimică modelată pe membrana fotosintetică [5].

torul S_{II} care, absorbind cuantele de energie $h\nu_{II}$ trece în starea excitată S_{II}^* cu proprietăți de donor de electron. El își cedează electronul labilizat, unui acceptor apropiat Q, înmatriculat pe aceeași față a membranei, unde apar speciile $S_{II}^{\bullet+}$ și $Q^{\bullet-}$. Prin intermediul carotenoidului, specia $Q^{\bullet-}$ trimite electronul cîștigat pe suprafața opusă a membranei, pe care o tunelează circa 20 Å. Pe această suprafață se găsește implantat un alt fotosensibilizator S_I capabil să absoarbă radiațiile de energie $h\nu_I$; acesta în starea sa excitată S_I^* cedează electronul (devenind radicalul cationic $S_I^{\bullet+}$) unui acceptor X învecinat (introdus la construirea membranei)ce se transformă în $X^{\bullet-}$. Radicalul cationic $S_I^{\bullet+}$ este readus ls situația inițială S_I în urma tunelării electronului de pe fața cealaltă a membranei, în timp ce $X^{\bullet-}$ regenerează pe X prin cedarea electronului său, complexului FeL; acesta la rîndul său realizează scindarea apei cu degajare de H_2 și soluția din acest compartiment se alcalinizează. În celălalt compartiment, fotosensibilizatorul oxidat $S_{II}^{\bullet+}$ este și el readus la starea inițială S_{II} cu ajutorul electronului rezultat de la oxidarea apei prin acțiunea catalitică a complexului MnL, ce se soldează cu degajare de O_2 și acidularea soluției apoase. În principiu, celula fotochimică descrisă poate funcționa în același mod și dacă MnL respectiv FeL sînt înmatriculați fiecare pe fața corespunzătoare a membranei, nefiind neapărat necesară dizolvarea lor în H_2O. După cum se vede din figură, un astfel de dispozitiv prevede prin prezența membranei separa-

Scanned with OKEN Scanner

toare nu numai transferul de electron, ci și posibilitatea neutralizării soluțiilor din cele două compartimente. Într-adevăr, prin inmatricularea în membrană a unui transportor de protoni — cum ar fi de exemplu un alchilnitrofenol — este asigurată migrarea ionilor H^+ către compartimentul cu exces de ioni OH^-. De remarcat faptul că transportul de H^+ prin membrană se face în același sens cu transportul de electroni. Esențial pentru acest model este faptul că cele două gaze degajîndu-se în compartimente diferite, nu se mai pune problema separării lor.

Într-un sistem biomimetic fotosensibilizatorii S_{II} și S_I vor fi specie sintetizate, corespunzătoare tipului de clorofilă prezentă în sistemele PSUII și PSUI.

În ceea ce privește moleculele captatoare de lumină, antenele, cu maximul de absorbție la 680 nm și o extrem de slabă fluorescență (PSII), nu i s-a putut specifica încă structura și nici măcar aspectele funcționale, fiind implicată în procese ultrarapide de ordinul picosecundei sau chiar sub cel al picosecundei. Din nenumăratele cercetări modelul cel mai plauzibil pînă la ora actuală este de clorofilă oligomer ce nu exclude evident nici interacțiunea cu proteina [118—122]. În schimb, sinteza unei clorofile *a* de tipul celei din PSUI a făcut progrese deosebite.

Experimente folosind tehnica ADMR (rezonanță magnetică detectată prin absorbanță) aplicată la particulele de subcloroplaste ce conțin centrul de reacție P_{700}, au arătat prin înregistrarea diferenței spectrelor de absorbție, $^3P^*_{700} - P_{700}$ (tripletul excitat minus singletul fundamental), că pigmentul P_{700} este o specie dimeră de clorofilă *a*, Chl *a* [122]. Plecînd de la concluzia că această clorofilă din centrul de reacție Chl_{sp} este constituită dintr-o pereche de molecule cu o aranjare specială, modelul cel mai concordant cu proprietățile *in vivo* ale cuplului $P^*_{700}/P^{\cdot+}_{700}$ este prezentat în figura III—22.

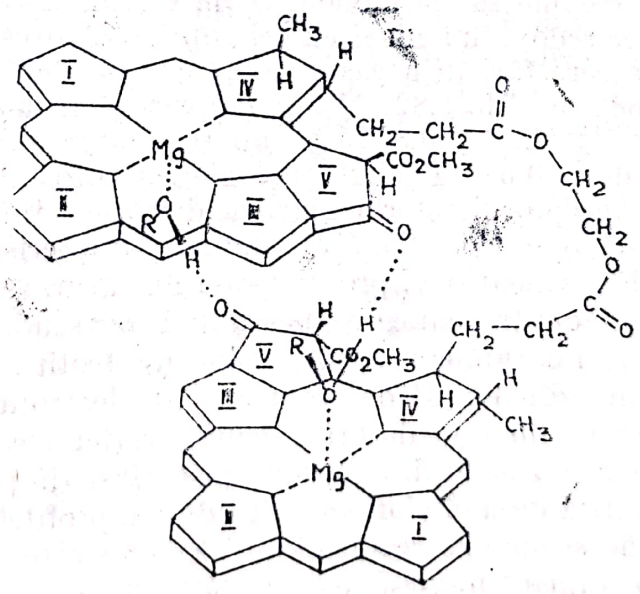


Fig. III—22. — Modelul moleculei Chl_{sp} legată covalent, cu o structură îndoită (ca nucleofil, etanolul); ··· legătura de hidrogen cu gruparea ceto [112].

Energia de excitare ajunge la această clorofilă *a* specială, prin transfer de la o moleculă antenă (cum s-a arătat în paragrafele anterioare). S-au elaborat și pentru acestea o serie de modele dintre care exempli-

ficăm în figura III—23, pe cel cu o concordanță mai bună față de comportarea găsită *in vivo*. Al treilea macrociclu nu se poate strînge din motive sterice, astfel încît în configurația îndoită a triesterului legat covalent, macrociclul rămas liber, care are maximul de absorbție la lungimile de undă scurtă, acționează ca o antenă față de perechea îndoită.

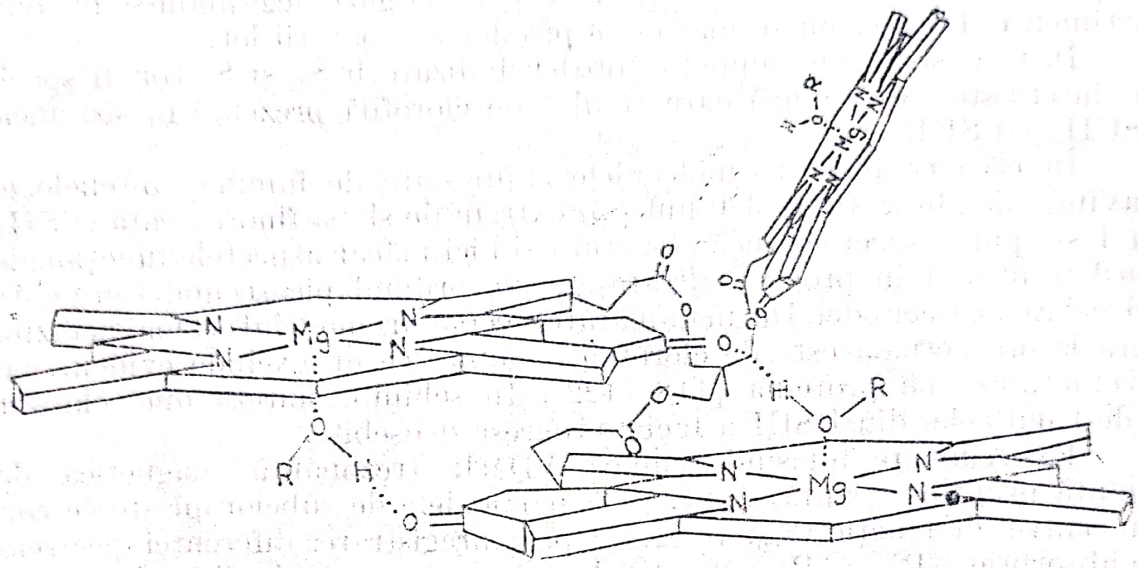


Fig. III—23. — Modelul antenă — Chl_{Sp}, triester legat covalent, cu configurație îndoită (ROH, nucleofilul) [112].

În ceea ce privește modelele biomimetice pentru fotosistemul II, ele nu au realizat prea mari progrese dat fiind că natura centrului de reacție P_{680} este încă nebuloasă. Presupunerea lui Davis et al [124 a], că pigmenții respectivi trebuie să fie monomeri de Chl *a*, era în concordanță cu proprietățile lor redox, dar nu și cu cele optice. Autorii [124b] efectuînd în continuare cercetări în această direcție, consideră că în PSII lumina incidentă (680 nm) de 1,82 eV este convertită într-un puternic oxidant monomeric $P_{680}^{\cdot+}(E_{1/2} + 0{,}8\ V)$ și un reducător cu un potențial de semiundă [124] de $-0{,}6V$. Făcînd analogie cu fotosinteza bacteriană, ei postulează că acceptorul intermediar, neidentificat încă exact, trebuie să fie feofitina (Feo) o clorofilă fără metal. Caracteristicile magnetice (lățimea liniei RES, valoarea *g*, proprietățile de saturare ca și tranzițiile ENDOR) sînt într-adevăr analoge radicalului $Feo^{\cdot-}$ studiat de ei *in vivo*. După părerea lor, interpunerea moleculelor de feofitină între donorul primar și acceptorii din lanțul de transport al electronului favorizează transferul în această direcție datorită configurației electronice similare a donorului primar și a acestui acceptor; în același timp reacția inversă este inhibată datorită diferențelor sensibile dintre profilele electronice ale radicalilor cationic și anionic rezultați în urma transferului de electron.

Autorii menționați folosesc ca model biomimetic o diporfirină sintetizată în care o Mg-porfirină este legată prin două punți covalente la o bază liberă, fiecare punte fiind formată din cinci atomi, și anume o porfirină cofacială $Mg-H_2(5)$ cu o distanță interplanară de ~ 4 Å. Ei arată că lucrînd în CH_2Cl_2 cu un conținut de de Cl^- 0,1 M (pentru legarea magneziului) s-a format ca fotoprodus, o stare cu transfer de sarcină CT, rezultată dintr-o stare de singlet, într-un timp mai scurt de 6 ps, care în

aproximativ 400 ps a revenit la starea fundamentală. Această comportare susține ca model de reacție pentru PSII :

$$P_{680} + FeO \xrightarrow{h\nu} P_{680}^{\bullet+} + FeO^{\bullet-} \qquad (III-4,1)$$

Dacă lungimea celor două lanțuri din punți crește de la 5 la 7 atomi, viteza de formare a intermediarului CT nu este afectată dar dispariția sa are loc într-un timp mai lung, 550 ps, deci viața medie se mărește [125]. În această viziune, acceptorul primar de electron poate fi feofitina, demonstrînd că separarea de sarcini fotoindusă în acest sistem sintetic poate decurge cu eficiență cinetică și termodinamică foarte apropiată de cea din organismele fotosintetice.

Desigur, în sistemele biomimetice se aleg cupluri care să mimeze pe cele din fotosinteză dar nu trebuie neapărat să reproducă cu fidelitate structura acestora, atunci cînd se obțin eficiențele cuantice de conversie mai mari. Astfel, plecînd de la ideea că acceptorul primar de electron al cloroplastei este o chinonă, Bolton et al [126a] au mimat acest proces cu transfer de electron într-o moleculă unică de tipul P—Q în care pigmentul P este o porifirină legată la o chinonă Q printr-o hidrocarbură și diester, cu numărul de atomi din lanțul de legătură variind între șapte și nouă. La iluminare are loc în acest caz un transfer intramolecular de electron cu formarea unui biradical $P^{\bullet+}—Q^{\bullet-}$, detectat prin tehnica RES, transfer care în anumite condiții este reversibil. Pe aceeași direcție se mai înscriu și alte lucrări [126 b, c, d, e, f] care servesc ca modele pentru procesul primar din fotosinteza naturală.

În afară de procesele primare, deosebit de importantă pentru sistemele biomimetice este reușita sintetizării complecșilor catalizatori cu Fe respectiv cu Mn care acționează pe cele două fețe ale membranei tilacoide. Astfel complexului FeL din figura III—17 i s-a atribuit structura unui compus proteic 2 Fe/2-sulfură care a fost sintetizat în laborator, plecîndu-se de la două molecule de orto-xililen dimercaptid. Cum la reducere, o astfel de substanță devine instabilă, în ultima vreme s-a insistat mai mult pe o hidrogenază în care cele patru grupe mercapto fac parte dintr-o singură moleculă, capabilă să accepte doi electroni fără să se descompună și care sînt adiționați în prezență de protoni. Pînă în prezent s-au sintetizat catalizatori care mimează activitatea ferredoxinei și pot cupla hidrogeneza *Clostridium pasteurianum* și cloroplastele iluminate, degajînd H_2 din apă [112 c].

În ceea ce privește catalizatorul MnL lucrurile stau mai rău. Se știa de mai mulți ani, din fiziologia plantelor, că plantele sărăcite în mangan, își pierdeau capacitatea de a mai genera oxigen molecular dar dacă se readăuga ionul de magnan în mediul înconjurător, își recîștiga această proprietate. O astfel de comportare i-a atribuit compusului cu Mn un rol esențial în reacția primară de smulgere a electronului de la apă, pentru a fi transferat către clorofilă sau altă substanță [127 a, b]. Ceva mai tîrziu se demonstrează [128] că un astfel de compus de Mn nu este o simplă porfirină de Mn ci mai curînd o proteină cu Mn slab legat, de un tip necunoscut. De curînd Calvin [129] pleacă de la ipoteza că pentru a simula reacțiile din planta verde, compusul cu Mn trebuie să acumuleze

patru electroni. Dacă se reia ideea unei Mn-porfirine, aceasta trebuie să accepte doi electroni în fiecare moment încît trebuie să fie implicați doi atomi de Mn în complexul respectiv. Orice ipoteză făcută asupra complexului MnL nu a putut fi verificată deoarece nu a fost posibilă izolarea lui ca atare, întrucît s-a degradat imediat punîndu-se în evidență doar prezența ionului de Mn. În momentul de față pare să devină promițătoare posibilitatea investigării acestui complex de Mn chiar în materialul plantei vii, fără a mai fi nevoie să se recurgă la izolarea lui. Este vorba de metoda spectroscopiei de fluorescență cu raze X extinsă, EXAFS, pentru determinarea prezenței manganului fără interferența cu materialul din plantă. Lucrîndu-se cu probe de cloroplaste înghețate ce conțin doi atomi de Mn la circa 1000 molecule de clorofilă, a devenit posibilă examinarea doar a atomilor de Mn cu vecinătatea lor cea mai apropiată fără alte interferențe [130]. S-au putut obține astfel informații care să ateste prezența unui complex binuclear de Mn în cloroplaste. Merită să fie menționată și sugestia lui Hall [131], anume că enzima superoxid dismutaza din plante, o enzimă cu Mn, care catalizează disproporționarea radicalului liber $O_2^{\cdot -}$ la oxigen molecular, trebuie să joace un rol cheie în sistemul fotosintetic.

Așa cum se va vedea în capitolul următor, fotoliza apei în hidrogen și oxigen molecular reprezintă una dintre posibilitățile imediate de realizare, poate chiar cu mai mult succes dacă se trece la sisteme complet nebiologice. S-a conturat astfel o nouă direcție de cercetare prin folosirea unor substanțe artificiale, chiar diferite ca structură de cele prezente în fotosinteza naturală, dar care să prezinte proprietățile necesare pentru ca prin cuplarea lor convenabilă, să se obțină scindarea apei sub acțiunea luminii, și totodată regenerarea lor în sistem.

Bibliografie

1. M. Calvin, *Accts. Chem. Res.*, **11**, 369 (1978).
2. M. Calvin, *Energy Res.*, **3**, 73 (1979).
3. I. Willner, W. E. Ford, J. M. Otvos, M. Calvin, în „Bioelectrochemistry", Plenum Press, 1980, p. 55—81.
4. T. Nomura, J. R. Escabi-Perez, J. Sunamoto, J. H. Fendler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 1484 (1980).
5. M. Calvin, „Photosynthesis as a Resource for Energy and Materials", Lawrance Berkeley Lab., University of California, 1975.
6. R. Emerson, R. Chalmore, V. Ceterstrand, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 133 (1957).
7. R. Emerson, R. Rabinovitch, *Plant. Physiol.*, **35**, 477 (1960).
8. C. B. van Niel, Cold Spring Harbor Symp. Quart. Biol., **3**, 138 (1935).
9. L. N. M. Duysens, Thesis, Univ. Utrecht, 1952.
10. T. Förster „Fluoreszenz organischer Verbindungen" (Vandenhoeck und Ruprecht), Göttingen, 1951.
11. K. L. Zankel, R. P. Clayton, *Photochem. Photobiol.*, **9**, 7 (1969).
12. K. L. Zankel, în „The Photosynthetic Bacteria", Ed. R. C. Clayton & W. R. Sistrom, Plenum Press, 1978, Cap. 18.
13. E. H. Kennard, *Phys. Rev.*, **11**, 29 (1918).
14. R. T. Wang, R. K. Clayton, *Photochem. Photobiol.*, **13**, 215 (1971).
15. J. R. Bolton, R. K. Clayton, D. W. Reed, *Photochem. Photobiol.*, **9**, 204 (1969).
16. C. A. Wraight, R. K. Clayton, *Biochim. Biophys. Acta*, **333**, 246 (1974).
17. W. J. Vredenberg, L. N. M. Duysens, *Nature (London)*, **193**, 355 (1963).
18. R. K. Clayton, *Photochem. Photobiol.*, **5**, 807 (1966).
19. C. Sybesma, W. J. Vredenberg, *Biochim. Biophys. Acta*, **75**, 439 (1963).
20. A. Yu. Borisov, V. I. Godik, *Biochim. Biophys. Acta*, **301**, 227 (1973).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul IV

PRODUCEREA DE FOTOHIDROGEN PRIN DESCOMPUNEREA APEI

IV.1. Fotochimia solară — Fotosinteza artificială

Conversia energiei solare într-un potențial chimic, de exemplu într-un combustibil, prezintă un mare avantaj asupra conversiei în alte forme de energie cum este căldura sau electricitatea, datorită faptului că ea poate fi stocată timp nedefinit și transportată oriunde în lume. Acest avantaj are însă în față cele două dificultăți asociate energiei solare : densitate scăzută și intermitență. Încercarea de a depăși într-un mod sau altul aceste dificultăți este foarte tentantă în ideea de a se putea colecta energia solară de pe teritorii întinse în care ea se risipește inutil ca apoi să fie transportată în locuri unde ea este deficitară. De aceea, în etapa actuală, criza energetică mondială a forțat direcții noi de cercetare pentru folosirea luminii solare, de exemplu la declanșarea reacțiilor fotochimice, constituind *fotochimia solară*.

Stocarea luminii solare sub formă de combustibil chimic, rezultat din reactanți ușor accesibili, este direcția cea mai modernă de cercetare a fotochimiei solare încercînd să efectueze ceea ce plantele verzi realizează de bilioane de ani : descompunerea apei.

Așa cum s-a arătat în capitolul precedent, opt fotoni de lumină roșie sînt folosiți în fotosinteza naturală pentru a pune în funcțiune două sisteme fotosintetice separate : unul realizînd reducerea dioxidului de carbon iar celălalt oxidarea apei cu eliberare de O_2.

Hidratul de carbon, combustibilul potrivit pentru plante, este însă lipsit de versatilitate și capacitate de stocare în scopurile noastre. De aceea, este cu mult mai avantajos să se înlocuiască funcționarea acestui fotosistem cu fotogenerarea de H_2 din apă. O astfel de jumătate de reacție reprezintă de fapt procesul natural cel mai simplu dacă vom aminti că la început, bacteriile primitive au folosit lumina din infraroșul apropiat pentru a reduce apa, în prezența unor substanțe anorganice sau organice. Dacă noi vom reuși a mima și adapta scopurilor noastre procesele fotosintetice naturale, nu ar mai exista criză de energie pe planeta noastră. O astfel de concluzie a stimulat un domeniu bine determinat din fotochimia solară și anume *fotosinteza artificială*, datorită faptului că procesele fotochimice realizează atît conversia cît și stocarea energiei solare prin producerea directă de combustibil cum sînt hidrogenul și hidrazina din apă, sau metanul, amoniacul etc., din reacțiile ce implică CO_2 și N_2. Comun tuturor acestor procese este utilizarea energiei solare pentru a declanșa o reacție chimică într-o direcție opusă celei spontane, stocînd astfel energie. În tabelul IV—1 sînt sintetizate o serie de reacții fotosintetice care produc combustibil stocînd cantități apreciabile de energie.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul IV—1

Reacții endergonice generatoare de combustibil

Tipul reacției	ΔH^0 kcal/mol	ΔH^0 kJ/mol	ΔG^0 kJ/mol	ΔE_0 V	n	λ_{max} (nm) un fotosistem	λ_{max} (nm) două fotosisteme
1) $H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + 1/2\ O_2(g)$	56,7						
	28 000 cal/kg	286	237	1,23	2	611	877
2) $CO_2(g) \rightarrow CO(g) + 1/2O_2(g)$	61,5	283	257	1,33	2	581	845
3) $CO_2(g) + 2H_2O(g) \rightarrow CH_3OH(l) + 3/2O_2(g)$	168	727	703	1,21	6	616	881
4) $CO_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow CH_4(g) + 2O_2(g)$	196	890	818	1,06	8	667	932
5) $N_2(g) + 3H_2O(l) \rightarrow 2NH_3(g) + 3/2\ O_2(g)$	162	765	678	1,17	6	629	895
6) $CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow \frac{1}{6} C_6H_{12}O_6(s) + O_2(g)$	115	467	480	1,24	4	607	872

λ_{max} s-a calculat cu ajutorul relației (IV—2,18); n, trebuie dublat în cazul a două fotosisteme.

Din reacțiile selecționate în acest tabel se observă că fotoliza apei stochează cea mai mică cantitate de energie, dar datorită greutății mici a hidrogenului care se produce în reacție, se obține un randament de stocare foarte ridicat per kilogram de combustibil. Stocarea energiei prin astfel de reacții este posibilă așa cum s-a discutat detaliat în capitolul I (fig. I—5), datorită faptului că în urma absorbției de lumină, molecula trece într-o stare de energie superioară care poate conduce la produși cu o energie labilă deci mai mare decît a reactanților inițiali, așa cum se vede și din figura IV—1.

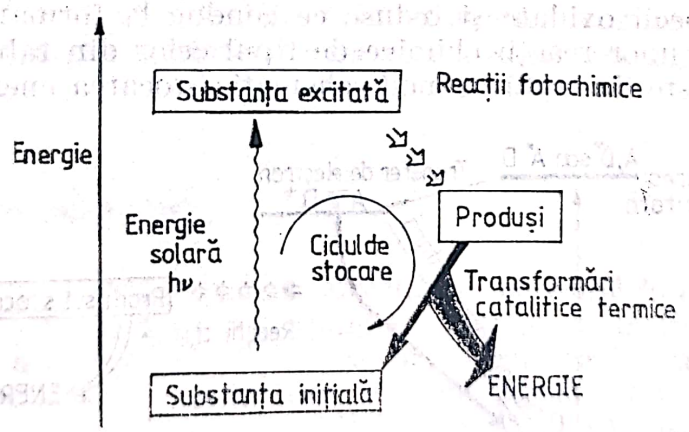


Fig. IV—1. — Principiul ciclului fotochimic pentru conversia și stocarea energiei solare [3].

Cele mai multe lucrări din ultima vreme s-au concentrat asupra fotodisocierii apei în hidrogen și oxigen molecular. În atenția specialiștilor stă hidrogenul gaz ca un combustibil al viitorului [1, 2] întrucît prezintă o serie de avantaje :

a) materia primă din care provine — apa — este disponibilă,

b) este un produs nepoluant și reînoibil deoarece prin combustia sa se obține apă și nu CO_2 ca la arderea hidrocarburilor,

c) poate fi stocat și transportat în diverse moduri (trimis prin conducte în amestec cu gaz natural, lichefiat în cilindri, ca hidruri metalice).

Hidrogenul gaz este susceptibil de multiple utilizări : în motoarele cu combustie internă, fiind deja demonstrată punerea în mișcare a automobilelor și autobuzelor, la hidrogenarea biomasei pentru ridicarea calității ei energetice, la producerea industrială de metanol și amoniac, hidrogenarea hidrocarburilor sărace etc.

Cercetările privind sistemele fotochimice care să realizeze fotodisocierea apei în H_2 și O_2 sînt de un deosebit interes din cel puțin trei puncte de vedere [3] :

a) *chimic*, căci poate conduce la realizarea unor sisteme abiotice capabile să efectueze o *fotosinteză artificială*,

b) *biologic*, căci ar ajuta la înțelegerea procesului de scindare al apei care are loc în fotosinteza naturală și deci a găsirii unor sisteme biomimetice cît mai potrivite,

c) *economic*, deoarece reprezintă o sursă potențială de combustibil.

Pentru abordarea problemei fotodisocierii apei evident nu folosind absorbția directă a luminii din vizibil iradiată de soare, pentru care apa este transparentă, ci în prezența unui sensibilizator, s-au folosit două căi. Mai întîi aceea a sistemelor omogene și apoi, într-o etapă următoare, a celor eterogene. Trebuie menționat însă că termenul de „omogen" se referă mai ales la soluțiile apoase deci nu la solide sau la amestecuri de gaze, iar cel de eterogen la suspensii sau materiale insolubile, lichide sau solide (de obicei semiconductori anorganici) imerse în apă. Sistemele eterogene par mai potrivite pentru procesele fotosensibilizate, în care de ex. fotosensibilizatorul este imobilizat într-un mod oarecare [4].

Calea cea mai promițătoare pentru obținerea de combustibil prin descompunerea apei o reprezintă sistemele *fotoredox*. Energia luminoasă este convertită în energie chimică prin separare de sarcini electrice din care rezultă specii oxidate și reduse ce conduc la formarea de produși, prin inducerea unor reacții chimice de tipul celor din tabelul IV—1. În figura IV—2 este ilustrată în mod schematic stocarea energiei luminoase

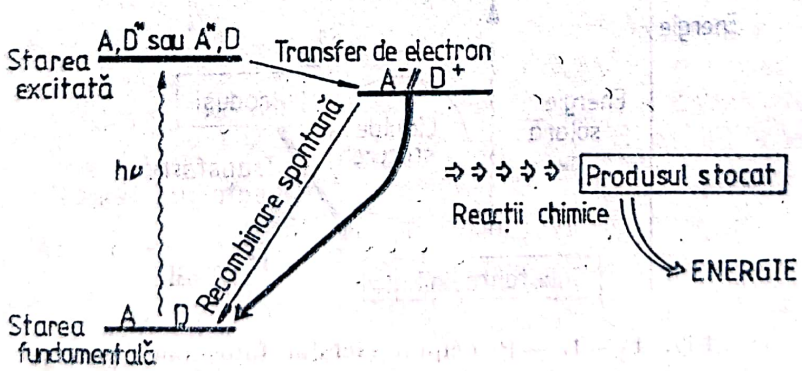


Fig. IV—2. — Stocarea de energie luminoasă prin procese fotoredox [3].

prin procese fotoredox. După cum se vede, este necesar un cuplu de substanțe A și D, dintre care una trebuie să fie neapărat fotosensibilă pentru ca în urma absorbției de lumină să treacă în stare excitată, realizîndu-se sistemul A,D* sau D,A* în care poate avea loc transferul de electron ce conduce la starea cu separare de sarcini spre exemplu A^-D^+. Această

stare poate fi folosită pentru declanșarea reacțiilor chimice generatoare de combustibil. Evident, problema cheie rămîne de a găsi sistemele care să permită formarea eficientă a unui produs de stocare și a minimiza procesul de dezexcitare cu emisie de luminescență (A,D* sau D,A*→A,D + $h\nu'$) și procesul cu transfer invers de electron ($A^-D^+ \rightarrow A,D$) care întoarce sistemul înapoi la starea inițială fără efect chimic, deci fără stocare.

Numeroase sînt lucrările care au apărut [5—30] în ultima decadă ca urmare a cercetărilor efectuate în diversele laboratoare din lume, preocupate de studiul acestor sisteme. Desigur, problema esențială o constituie efectuarea reacțiilor de reducere respectiv de oxidare a apei, reprezentate de reacția totală :

$$2H_2O \xrightarrow{h\nu} 2H_2 + O_2 \qquad (IV—1,1)$$

cu un $\Delta G = 1{,}23$ eV, întrucît termodinamic, reducerea decurge cel mai ușor printr-un proces dielectronic :

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \qquad (IV—1,2)$$

caracterizat de potențialul redox la pH7, $E_7 = -0{,}41$ V, în timp ce oxidarea apei printr-un proces tetraelectronic :

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (IV—1,3)$$

cu potențialul redox corespunzător $E_7 = +0{,}82$ V. (Valorile potențialelor redox sînt date în raport cu electrodul normal de hidrogen în soluție apoasă.) Așadar un cuplu redox cu un potențial mult mai pozitiv decît + 0,82 V este termodinamic capabil să oxideze apa la pH7, iar cuplul cu un potențial redox mult mai negativ decît —0,41 V poate reduce apa la același pH. Numai proprietățile termodinamice singure nu determină aceste reacții deoarece caracteristicile cinetice și mecanistice joacă un rol major.

IV. 2. Sisteme omogene

Descompunerea apei prin fotoliză directă ar necesita fotoni de energie foarte mari din UV care nici nu ajung pe pămînt de la radiațiile solare, fiind absorbite în atmosferă, de aceea ea trebuie realizată cu fotoni de energii mai joase (vizibil și infraroșu) evident printr-o fotodisociere catalizată. În aceste condiții, energia chimică ce poate fi stocată este de 58 kcal/mol adică cea corespunzătoare căldurii de combustie a hidrogenului molecular cu oxigen molecular. Rămînea ca o problemă de rezolvat în conversia fotochimică a energiei solare folosind apa ca substrat și radiații de energie convenabilă, găsirea unor sisteme în care disocierea apei să nu aibă loc cu formarea de specii radicalare intermediare (ca H și OH) așa cum se atrage atenția în figura IV—3.

Într-adevăr o proprietate termodinamică inerentă tuturor proceselor monofotonice cînd în mod necesar a fost implicată variația unui singur electron echivalent, este producerea de radicali liberi prin ruperea legă-

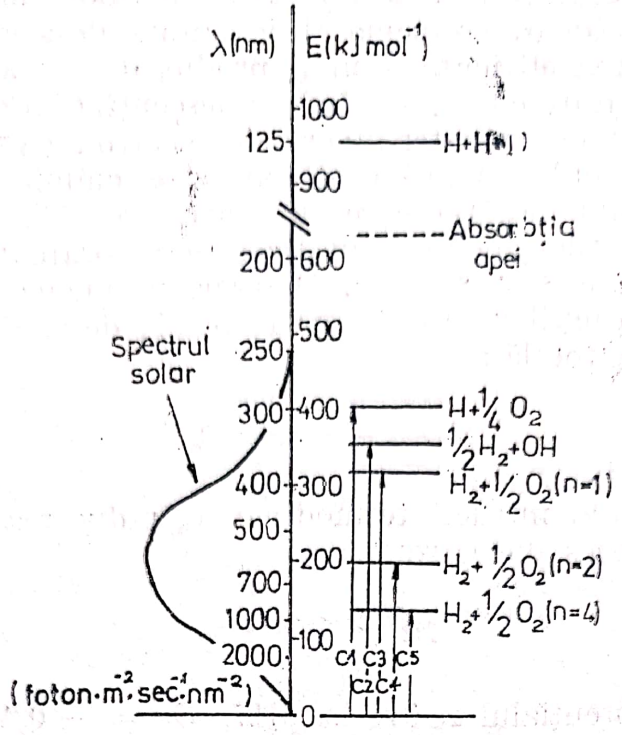


Fig. IV—3. — Spectrul solar și reprezentarea energiei necesară pentru diferitele moduri de fotoliză a apei [5b].

turilor covalente din molecula de H_2O. În figura IV—4 este prezentată [24] corelația care există între potențialul redox echivalent al ionilor dizolvați în H_2O (din seria metalelor de tranziție) și energia minimă a cuantelor necesară pentru oxidarea apei, în concordanță cu reactia:

$$M^{n}_{aq} + 1/2\ H_2O_{aq} \longrightarrow 1/4\ O_{2aq} + H^{+}_{aq} + M^{(n+1)}_{aq} \qquad (IV—2,1)$$

Linia întreruptă din figură, la 1,23 V se referă la potențialul redox al unui ion metalic ipotetic care poate îndeplini întreg ciclul de oxidare al apei prin fotodisociere catalizată în concordanță cu reacția (IV—2,1) pentru care $\Delta G^0 = 0$. În consecință, ionii cu potențial mai mare decît al ionului ipotetic vor putea cataliza un ciclu complet, în timp ce ionii cu potențiale sub 1,23 V nu vor reuși acest lucru. Ei pot însă realiza degajarea de H_2 gaz, cu acumularea concomitentă în soluție a ionului respectiv într-o stare superioară de valență, ceea ce ar putea constitui un dispozitiv cu stocare de energie. Balzani et al [5a] propun diverse cicluri posibile care implică complecși ai metalelor de tranziție drept catalizatori pe care îi clasifică în patru categorii depinzînd de tipul intermediarului care se formează. Ulterior, Bolton [5b] include și un al cincilea ciclu (vezi fig. IV—3). În lumina acestora, un sistem ciclic notat *C1* care funcționează cu ajutorul cuplului redox X^+/X cu un potențial de reducere $E^\circ > 1,23$ V, conform schemei [5a]:

$$X + H_2O \xrightarrow{h\nu} X^+ + H + OH^- \qquad (IV—2,2)$$

$$X^+ + 1/2\ H_2O \longrightarrow X + H^+ + 1/4\ O_2$$

$$1/2\ H_2O \xrightarrow{h\nu} H + 1/4\ O_2 \qquad (IV—2,3)$$

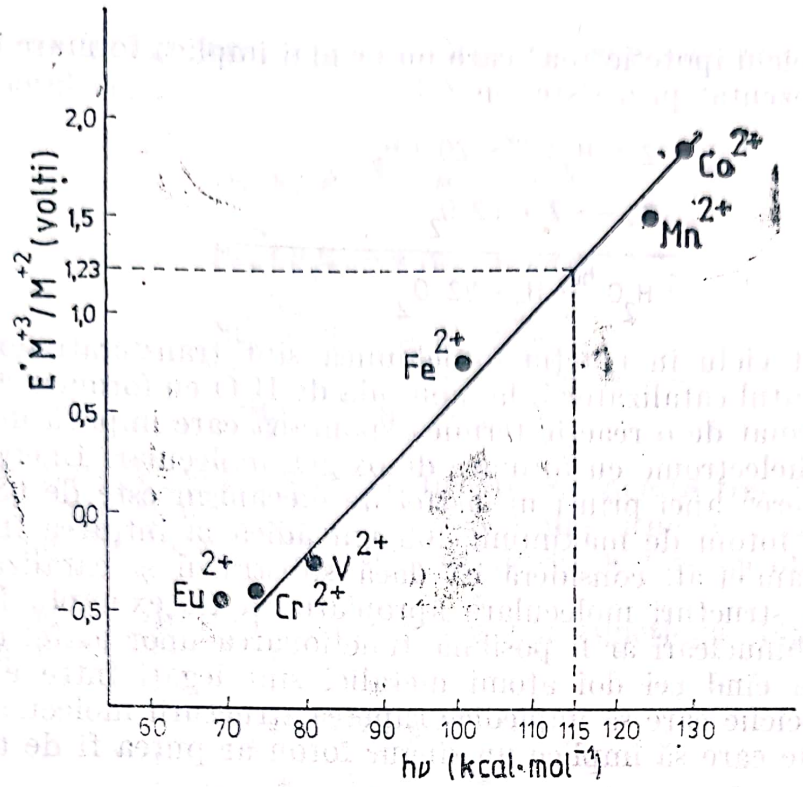


Fig. IV—4. — Corelația dintre energia cuantelor din banda de absorbție a ionilor metalici în apă și potențialul standard de electrod [24].

nu este util. Într-adevăr, energia minimă pe care trebuie să o aibă fotonul absorbit pentru a produce o transformare fotochimică (dată de variația de entalpie a reacției totale) este de 86 kcal/$\mathcal{N}h\nu$, în care $\mathcal{N}h\nu$ este un Einstein (iar $\mathcal{N}$ numărul lui Avogadro). O astfel de energie corespunde fotonilor de lungimi de undă mai mici de 332 nm (deci în plin ultraviolet). Acest sistem a fost exemplificat practic, prin cuplul redox [31] Ce^{4+}/Ce^{3+} cu un randament cuantic al reacției fotochimice mai mic ca 10^{-3}, folosind lungimea de undă de 250 nm.

Un alt sistem ciclic neutil pentru fotodisocierea apei este *C2* ce funcționează cu ajutorul unui cuplu redox Y/Y^- cu un potențial redox $E^{\circ} < 0$ Volți, pentru ca reacția termică din schema următoare să fie posibilă [5a]:

$$Y + H_2O \xrightarrow{h\nu} Y^- + H^+ + OH \qquad \text{(IV—2,4)}$$

$$Y^- + H_2O \longrightarrow Y + OH^- + 1/2\ H_2$$

$$H_2O \xrightarrow{h\nu} 1/2\ H_2 + OH \qquad \text{(IV—2,5)}$$

Energia minimă pentru fotonii implicați în acest ciclu este ceva mai mică decît în cazul precedent, 78 kcal/$\mathcal{N}h\nu$, ceea ce corespunde la 367 nm dar încă destul de mare pentru o conversie substanțială a energiei solare. Experimente de acest tip au fost efectuate folosind cuplul [32, 33] Eu^{3+}/Eu^{2+} și cuplul [34] Cr^{3+}/Cr^{2+}, cu randamente cuantice foarte scăzute pentru radiația de ~254 nm. Avantajul acestor două sisteme ciclice față de fotodisocierea directă sub acțiunea radiațiilor din UV ($\lambda = 125$ nm) (vezi fig. IV—3) constă în aceea că se formează cîte un singur radical în loc de doi, dar tot sub acțiunea radiațiilor din UV.

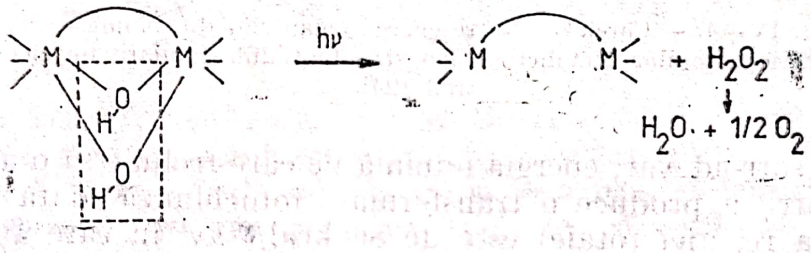
Un alt ciclu ipotetic [5a] care nu ar mai implica formare de radicali poate fi reprezentat prin sistemul *C3*:

$$Z + H_2O \xrightarrow{h\nu} ZO + H_2 \qquad (IV-2,6)$$

$$ZO \longrightarrow Z + 1/2\ O_2$$

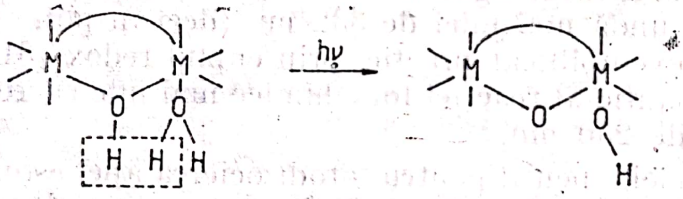
$$H_2O \xrightarrow{h\nu} H_2 + 1/2\ O_2 \qquad (IV-2,7)$$

În acest ciclu în reacția fotochimică sînt transferați doi electroni de la așa-numitul catalizator Z la molecula de H_2O cu formare de hidrogen molecular, urmat de o reacție termică spontană care implică de asemenea un transfer dielectronic cu formare de oxigen molecular. Energia minimă pentru disocierea apei printr-un astfel de mecanism este de 68 kcal/$\mathcal{N}h\nu$ deci necesită fotoni de maximum 400 nm adică la intrarea în domeniul vizibil. Balzani et al. consideră că dacă substratul și catalizatorul sînt organizați în structuri moleculare apropiate ca de exemplu în compuși coordinativi binucleari ar fi posibilă funcționarea unor astfel de sisteme, spre exemplu cînd cei doi atomi metalici sînt legați între ei printr-un ligand macrociclic care să împiedice ruperea structurii moleculare. Exemple de sisteme care să implice un singur foton ar putea fi de tipul:



(IV—2,8)

sau



(IV—2,9)

În primul caz reacția s-ar desfășura după schema:

$$[Cat\text{-}(OH)_2]_{ox} \xrightarrow{h\nu} [Cat]_{red} + H_2O_2$$

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + 1/2\ O_2 \qquad (IV-2,10)$$

$$[Cat]_{red} + 2H_2O \longrightarrow [Cat\text{-}(OH)_2]_{ox} + H_2$$

$$H_2O \xrightarrow{h\nu} H_2 + 1/2\ O_2 \qquad (IV-2,11)$$

iar în al doilea caz:

$$[Cat\text{-}H_2]_{red} \xrightarrow{h\nu} [Cat]_{ox} + H_2 \qquad (IV-2,12)$$

$$[Cat]_{ox} + H_2O \longrightarrow [Cat\text{-}H_2]_{red} + 1/2\ O_2$$

$$H_2O \xrightarrow{h\nu} H_2 + 1/2\ O_2 \qquad (IV-2,13)$$

Scanned with OKEN Scanner

Alți complecși pot funcționa după schema ciclică *C4*, de exemplu hidrido-complecșii :

$$\begin{aligned}
&cis\text{-}ML_nH_2^{z+} \xrightarrow{h\nu} ML_n^{z+} + H_2\\
&ML_n^{z+} + H_2O \longrightarrow ML_n^{(z-2)+} + 2H^+ + 1/2\ O_2\\
&ML_n^{(z-2)+} + 2H^+ \longrightarrow cis\text{-}ML_nH_2^{z+}
\end{aligned} \qquad (IV-2,14)$$

$$H_2O \xrightarrow{h\nu} H_2 + 1/2\ O_2 \qquad (IV-2,15)$$

Funcție de natura catalizatorului, fiecare din aceste trei etape sau chiar numai două pot fi fotochimice. În acest din urmă caz energia minimă este mai mică de 68 kcal/$\mathcal{N}h\nu$, deci excitarea se face cu lungimi de undă din vizibil.

În schimb alți hidrido-complecși pot funcționa după următoarea schemă ciclică :

$$\begin{aligned}
&ML_n + H^+ \xrightarrow{h\nu} ML_nH^+\\
&ML_nH^+ \longrightarrow 1/2\ [ML_n]_2^{2+} + 1/2\ H_2\\
&1/2\ [ML_n]_2^{2+} + 1/2\ H_2O \longrightarrow ML_n + H^+ + 1/4\ O_2
\end{aligned} \qquad (IV-2,16)$$

$$1/2\ H_2O \xrightarrow{h\nu} 1/2\ H_2 + 1/4\ O_2 \qquad (IV-2,17)$$

Trebuie menționat că întrucît la ruperea moleculei de apă sînt folosiți doi fotoni, energia minimă pentru acest ciclu este de numai 34 kcal/$\mathcal{N}h\nu$ adică ar putea fi realizată cu radiații din infraroșul apropiat ~ 841 nm, care ar stoca și cel mai mare procentaj din energia solară.

În general, orice sistem care utilizează doi fotoni pentru scindarea moleculei de apă poate converti o fracțiune mare din lumina solară. Pentru a avea de a face cu un ciclu de acest tip atunci fie doi fotoni trebuie absorbiți simultan de către catalizator (ceea ce este puțin probabil dacă se ține seama de densitatea mică de fotoni a radiațiilor solare), fie două reacții consecutive trebuie conduse de lumină împotriva potențialului chimic (așa cum se întîmplă în fotosinteza naturală), fie trebuie să se formeze compuși intermediari în reacția fotochimică, suficient de stabili pentru a reacționa unul cu altul (ca în exemplul precedent). Bolton [5b] propune un al cincilea ciclu, *C5* cel care implică două sisteme fotochimice care în principiu trebuie să aibă o eficiență ceva mai bună decît a ciclului *C4* deoarece prezintă o acoperire mai largă cu a spectrului solar, mai ales atunci cînd sînt necesare pierderi adiționale de energie pentru reacțiile secundare (exemplele practice care se încadrează la acest ciclu le oferă reacțiile din celula de conversie fotochimică prezentată în paragraful IV.2.3). Întrucît Bolton presupune că cel puțin 0,8 eV trebuie să se piardă în fiecare etapă fotochimică, calculează lungimea de undă maximă a fotonului absorbit folosind relația :

$$\lambda_{max} = \frac{n\mathcal{N}hc\eta_{chem}}{\Delta G} \qquad (IV-2,18)$$

în care n este numărul de fotoni care trebuie absorbiți pentru ca să aibă loc reacția totală, ΔG fiind variația de energie liberă corespunzătoare. S-a presupus în acest calcul că numai un singur electron poate fi transferat în fiecare etapă fotochimică încît n reprezintă totodată și numărul de electroni transferați, iar η_{chem} (vezi capitolul I):

$$\eta_{chem} = \frac{\Delta G}{\Delta G + 0{,}8\, ne\mathcal{N}} \qquad (IV-2{,}19)$$

Potrivit considerațiilor de mai sus pragurile energetice și deci și λ_{max} ale celor patru cicluri, au după Bolton valori deplasate față de cele ale lui Balzani.

Ciclurile teoretice pentru fotodisocierea catalizată, mai sus prezentate, au dat un adevărat impuls pentru sinteza unor complecși noi ai metalelor de tranziție a căror stări excitate sînt deosebit de bogate în proprietăți încă insuficient explorate [35, 36].

Problema cea mare a reprezentat-o însă după cum apreciază Harriman [37], modul în care se poate cupla chimia monofotonică — monoelectronică a reacțiilor simple redox fotoinduse, cu disocierea apei reacție multielectronică. De aceea unii cercetători [38] s-au canalizat pe sinteza unor liganzi macrociclici care formează complecși de incluziune cu doi cationi metalici, de exemplu criptați binucleari, capabili să acționeze ca entități catalitice pentru facilitarea schimbului de mai mulți electroni în reacțiile polielectronice ca (IV—1,2) și (IV—1,3). Totodată trebuie găsită modalitatea recuperării gazelor generate, H_2 și O_2, în compartimente separate. Aceasta a atras după sine dezvoltarea cercetărilor privind prepararea de membrane adecvate care să separe cele două compartimente de oxidare respectiv de reducere a apei, astfel ca să se poată realiza fotoliza completă a apei, minimizînd scurtcircuitarea speciilor reduse și oxidate. Aceasta a necesitat și aprofundarea studiilor privind purtătorii și

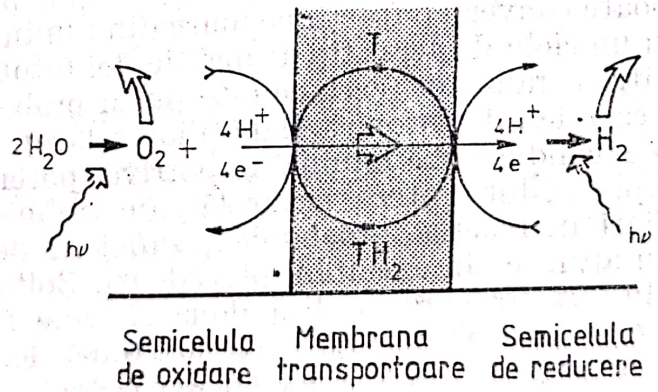


Fig. IV—5. — Reprezentarea schematică a unei celule de conversie fotochimică a energiei solare pentru fotoliza apei [3]

procesele pentru transportul de cationi, anioni, electroni prin membranele artificiale, ca și cuplarea transportului de electroni cu lumina iradiată. În figura IV—5 este redată schematic o celulă de fotoliză a apei cu membrană separatoare între cele două compartimente.

Scanned with OKEN Scanner

Obiectivele mai sus enumerate au ridicat probleme de diferite feluri așa cum analizează J.M. Lehn [3], ca de exemplu :

a) de ordin *termodinamic* în sensul că toate componentele sistemului trebuie să aibe potențiale redox compatibile între ele și față de reacțiile (IV—1,2) și (IV—1,3) ;

b) de ordin *mecanistic*, întrucît substanțele folosite și procesele care se desfășoară să permită reacțiilor polielectronice (IV—1,2) și (IV—1,3) să aibă loc ;

c) de ordin *cinetic*, astfel încît vitezele relative ale diferitelor etape implicate să favorizeze descompunerea apei față de numeroasele reacții inverse și de scurtcircuit care mai pot avea loc ;

d) de ordin *spectral*, lumina folosită de sistem pentru fotoliza apei să fie din domeniul vizibil sau chiar infraroșu ;

e) de ordin *economic*, sistemul reactant să fie eficient, stabil timp cît mai îndelungat și suficient de ieftin pentru ca să devină fezabil din punct de vedere economic.

Pînă în etapa actuală s-au studiat separat fotosisteme care să asigure reducerea, respectiv oxidarea apei, adică numai jumătățile de celulă pentru conversia fotochimică. Au fost folosite o serie de sisteme și s-au obținut eficiențe cuantice în cel mai bun caz de 60 % pentru formarea de H_2 și 20 % pentru O_2. Nu a fost încă posibil să se unească semicelulele celor două fotosisteme pentru a se obține disocierea complet ciclică a apei. Acest gol se datorește în parte fotocatalizatorilor folosiți, cu performanțe relativ slabe, ceea ce arată că dezvoltarea cercetărilor în direcția obținerii unor catalizatori de bună calitate poate aduce și succesul așteptat în problema funcționării întregii celule de conversie fotochimică.

În cele ce urmează vom trata pe rînd cele două semicelule. Înainte însă de aceasta este oportună precizarea unora din termenii folosiți fără suficientă grijă în literatura de specialitate. Dealtfel necesitatea precizării acestor termeni rezultă din recentele note apărute în *Newsletter of European Photochemistry Association* [39—41] pe marginea termenului de fotocataliză, sugerate de articolele anterioare ale lui Wrighton et al. [42] și Moggi et al. [43]. Chiar și în această carte, pînă acum s-au folosit termenii așa cum au fost preluați de la diferiții autori din articolele lor originale. Astfel, se impune diferențierea între expresiile *reacții fotocatalitice*, *reacții fotoasistate*, *fotoreacții catalizate* și *fotoreacții sensibilizate*. Termenul de *fotocataliză* s-a folosit ca prescurtare pentru doi termeni, fotochimie și cataliză, dar cu timpul și-a lărgit sfera nu arareori în mod incorect. Ca atare, folosind sursa bibliografică cea mai nouă [41], se fac următoarele precizări :

a) *reacții fotocatalitice*, în care catalizatorul este generat fotochimic deci *reacții catalitice fotoinițiate*, transformarea în produsul P fiind termică:

$$A \xrightarrow{h\nu} C$$

$$S \xrightarrow{(C)} P$$

Sistemul în principiu este izolat, caracterizat printr-o scădere a energiei de activare și realizînd un anumit TO (turnover number). Randamentul cuantic global φ poate fi > 1.

b) *reacții fotoasistate*, în care catalizatorul este de asemenea format fotochimic iar reacția de transformare în produs, termică, dar catalizatorul C′ trebuie să fie generat la fiecare ciclu prin absorbția unui foton

Scanned with OKEN Scanner

de către substanța inițială A care este regenerată, în concordanță cu schema:

$$A \xrightarrow{h\nu} C'$$

$$S + C' \longrightarrow P + A$$

Sistemul nu este izolat, energia de activare nu este micșorată dar virtual furnizată din exterior, iar $\varphi \leqslant 1$.

c) *fotoreacții catalizate* care implică un efect catalitic dar diferit de cel al reacțiilor fotocatalitice a) în sensul că în reacția fotochimică nu este generat catalizatorul ci specia activă care în prezența unui catalizator trece în produs:

$$S \xrightarrow{h\nu} S^*$$

$$S^* \xrightarrow{(C)} P$$

Catalizatorul C micșorează energia de activare a reacției în care este implicat S* diferit de S inițial în ceea ce privește conținutul de energie internă, unghiuri, distanțe, proprietăți redox etc. În acest caz sistemul nu este izolat, energia este consumată la fiecare ciclu, $\varphi \leqslant 1$.

d) *reacții fotosensibilizate*, în care sistemul nu este izolat, $\varphi < 1$, energia trebuie să intre la fiecare ciclu și este transferată pe substrat:

$$C \xrightarrow{h\nu} C^*$$

$$C^* + S \longrightarrow C + S^*$$

$$S^* \longrightarrow P$$

Numai reacțiile de tip a) sînt reacții catalitice în adevăratul înțeles al cuvîntului; energia fotonului cheltuită pentru generarea *in situ* a catalizatorului corespunde energiei termice folosită pentru prepararea catalizatorului nefotochimic (adesea *ex situ*).

În celelalte trei cazuri b) c) și d) lumina joacă rolul unui reactant care se consumă la fiecare ciclu pentru generarea speciilor active C', S* respectiv C*, iar sistemele sînt neizolate în sensul că nu sînt alterate condițiile echilibrului termodinamic. Odată aceste noțiuni fundamentate, Carassiti [41] consideră că fotoaccelerarea reacțiilor cu transfer de electron [44] exergonice:

$$A + B \rightleftharpoons A^- + B^+$$

nu pot fi clasificate ca reacții fotocatalitice; lumina folosește în acest caz pentru modificarea echilibrului care generează starea excitată a moleculei absorbante.

IV.2.1. Fotosisteme pentru generarea H_2 din apă

Reacția de reducere dielectronică a apei în concordanță cu ecuația (IV—1,2) poate în principiu avea loc dacă în apă se dizolvă un cuplu de componenți capabil să efectueze acest proces, folosind energia luminoasă [45]. Una dintre cele două substanțe, denumită fotosensibilizator, PS, absoarbe

lumina din spectrul vizibil trecînd în starea excitată PS*. El trebuie să aibă un potențial redox $PS^+/PS^* < -0{,}41$ pentru a putea teoretic reduce apa, dar din motive mecanistice și cinetice nu s-a reușit acest lucru.

I. *Sisteme cu trei componente.* Este posibil a se folosi măcar parțial energia de excitare, via unui proces cu transfer de electron, dacă în soluție este prezent un acceptor convenabil R. Acesta stinge emisia de luminescență a fotosensibilizatorului excitat PS*, oxidîndu-l la $PS^{\cdot+}$, iar el trece în forma sa redusă $R^{\cdot-}$. Pentru a se preveni reacția inversă:

$$PS^{\cdot+} + R^{\cdot-} \longrightarrow PS + R \qquad (IV-2{,}20)$$

se mai adaugă în sistem o substanță sacrificabilă D care trebuie să cedeze electronul său fotosensibilizatorului oxidat $PS^{\cdot+}$, mai rapid decît se face transferul din reacția (IV—2,20) astfel că fotosensibilizatorul este regenerat iar releul rămîne la forma $R^{\cdot-}$. Așadar procesele care se succed în sistem la iradiere cu lumina din vizibil (din spectrul de absorbție al lui PS) sînt:

$$PS \xrightarrow{h\nu} PS^* \qquad (IV-2{,}20')$$

$$PS^* + R \longrightarrow PS^{\cdot+} + R^{\cdot-} \qquad (IV-2{,}21)$$

$$PS^{\cdot+} + D \longrightarrow PS + D^{\cdot+} \qquad (IV-2{,}22)$$

$$D + R \longrightarrow D^{\cdot+} + R^{\cdot-} \qquad (IV-2{,}23)$$

Fotosensibilizatorul PS acționează ca un fotocatalizator folosit pentru escaladarea barierei cinetice. Reacția de disproporționare (IV—2,23) este puternic exotermă dacă potențialul redox al cuplului $D^{\cdot+}/D$ este cu mult mai mare decît al cuplului $R/R^{\cdot-}$, astfel că numai $D^{\cdot+}$ și $R^{\cdot-}$ sînt prezente în timpul iradierii. Dintre aceste specii, ($D^{\cdot+}$) se descompune rapid iar $R^{\cdot-}$ reacționează cu molecula de apă cedîndu-i electronul primit:

$$R^{\cdot-} + HOH \xrightarrow{C_{red}} R + OH^- + 1/2\ H_2 \qquad (IV-2{,}24)$$

Acceptorul de electron R• revine la starea sa inițială R și se degajă H_2 din reacția de reducere a apei (IV—2,24), jucînd astfel rolul de releu de electron între PS și H_2O.

Prin folosirea unui catalizator adecvat C_{red}, reacția (IV—2,24) este mult facilitată. Într-un astfel de sistem $PS/R/D/C_{red}$, substanța D servește deci ca sursă de electroni pentru specia oxidată $PS^{\cdot+}$ regenerînd fotosensibilizatorul PS. Rapida descompunere a lui $D^{\cdot+}$ care se formează în urma transferului din reacția (IV—2,22) minimizează reacțiile inverse făcînd-o ireversibilă, ceea ce permite adaptarea celorlalți componenți ai sistemului. Cînd cele două jumătăți ale celulei de conversie fotochimice vor funcționa împreună, sursa de electroni va fi însăși molecula de H_2O, astfel că nu va mai fi necesară prezența substanței D. În situația actuală a funcționării numai a semicelulei care generează H_2 din reducerea apei, sistemul constă din două cicluri catalitice: al fotosensibilizatorului PS și al releului R, precum și din două reacții stoechiometrice: de formare a hidrogenului și de descompunere a lui $D^{\cdot+}$. Ciclul fotosensibilizatorului funcționează în baza unei reacții fotochimice cu transfer de electron (IV—2,21), în timp ce ciclul releului are loc printr-o reacție termică cu

transfer de electron (IV, 2—24) (fig. IV—6). Donorul de electron D, care se consumă în proces, este o substanță organică astfel aleasă incît potențialul său redox să fie foarte apropiat de al apei, și care se descompune rapid imediat după oxidare, fiind substanța care se sacrifică în actuala etapă de experimente. Fotosensibilizatorul în starea sa excitată

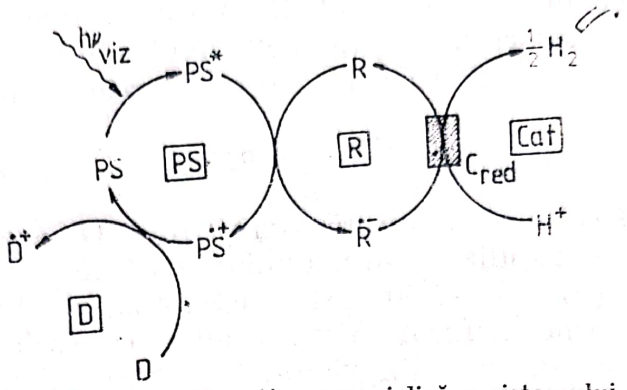


Fig. IV—6. — Funcționarea ciclică a sistemului PS/R/D/C_{red} prin stingere oxidativă.

PS* emite luminescență mai slabă în prezența releului R decît în absența sa. Aceasta datorită faptului că o parte din moleculele excitate se dezactivează prin transferul de electron pe molecula R, oxidîndu-se, de aceea acest proces mai este denumit de *stingere oxidativă* (care oxidează).

Generarea de hidrogen se poate realiza însă și printr-o stingere reductivă (care reduce), reprezentată prin schema din figura IV—7.

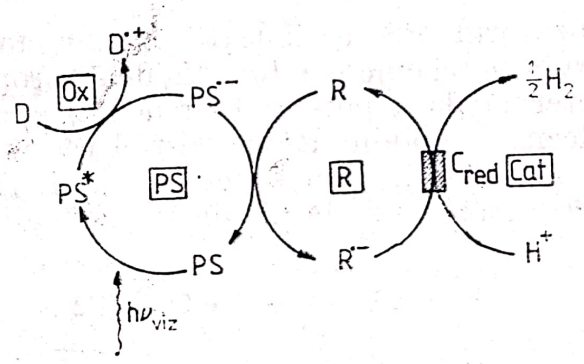


Fig. IV—7. — Funcționarea ciclică a sistemului PS/R/D/C_{red} prin stingere reductivă.

Procesele care se succed după absorbția luminii de energie $h\nu$ (IV—2,20′) sînt următoarele:

$$\begin{aligned} PS^{*} + D &\longrightarrow PS^{\cdot -} + D^{\cdot +} \\ PS^{\cdot -} + D^{\cdot +} &\longrightarrow PS + D \\ PS^{\cdot -} + R &\longrightarrow PS + R^{\cdot -} \\ D^{\cdot +} &\longrightarrow \text{descompunere} \\ R^{\cdot -} + HOH &\xrightarrow{C_{red}} R + OH^{-} + 1/2\ H_2 \end{aligned} \qquad \text{(IV—2,25)}$$

În cazul acesta stingerea emisiei de luminescență a fotosensibilizatorului PS* este efectuată de donorul sacrificabil D și nu de releul R ca în cazul precedent.

Scanned with OKEN Scanner

C_{red} este un catalizator redox de metal nobil ca platina care de fapt eterogenizează soluția apoasă prin particulele sale fine ce au proprietatea de a reține electroni și protoni la interfața particulă-soluție, făcînd posibilă reacția dielectronică (IV—1,2) și chiar transferul unui singur electron. Este meritul lui Shilov [15] de a fi găsit că platina coloidală este catalizatorul potrivit la stocare de mai mulți electroni pentru o perioadă finită. Dealtfel se știe că platina datorită supratensiunii sale scăzute η, este materialul de electrod cel mai răspîndit pentru eliberarea de H_2 din apă. Relația lui Butler-Volmer într-o formă simplificată, în cazul unui electrod în soluție acidă :

$$i = Fk_0 c_{H^+} \exp\left(\frac{-0{,}5\ F\eta}{RT}\right) \qquad \text{(IV—2,26)}$$

corelează densitatea de curent netă i, de supratensiunea η, pH-ul soluției și constanta de viteză k_0 a procesului eterogen cu transfer de electron [46]. Densitatea de curent limită i_L este dată de relația :

$$i_L = \frac{zF\mathcal{D}c}{\delta} \qquad \text{(IV—2,26')}$$

în care $\mathcal{D}$ este coeficientul de difuzie al speciei electroactive la suprafața electrodului, c este concentrația ei iar δ grosimea stratului de difuzie. Aceste ecuații pot fi aplicabile și fotosistemului model prezentat mai înainte, dacă se consideră [46] că : a) supratensiunea disponibilă pentru producerea de H_2 este determinată de potențialul redox al moleculei releu R și b) densitatea de curent limită este fixată mai degrabă de viteza de încărcare a catalizatorului decît de cea de descărcare, astfel că în ecuația (IV—2,26') $\mathcal{D}$ și c se referă la forma redusă a acceptorului de electron $R^{\cdot -}$. Ca atare eficiența unui fotosistem poate fi exprimată funcție de produsul dintre viteza de formare a lui $R^{\cdot -}$ și viteza cu care această specie este reoxidată la suprafața catalizatorului C_{red}.

Pentru a se obține viteza maximă a transferului de masă către suprafața electrodului, ecuația (IV—2,26) indică valori ale stratului de difuzie δ cît mai mici în timp ce suprafața totală a catalizatorului să fie cît mai mare. Aceasta înseamnă că pentru o anumită cantitate de platină, suprafața mai mare se obține dacă electrodul în loc să fie o placă plană este realizat din particule coloidale de rază r. În acest caz constanta de viteză bimoleculară pentru interacția dintre acceptorul redus și particula de Pt este :

$$k = 4\pi\mathcal{N}\mathcal{D}r \qquad \text{(IV—2,27)}$$

în care $\mathcal{N}$ este numărul lui Avogadro. Dacă concentrația c_0 a acestor particule este în exces față de $R^{\cdot -}$, constanta de viteză devine de pseudo ordinul I [47] :

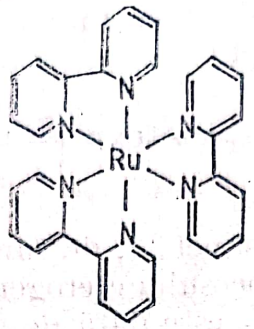
$$k' = \frac{0{,}027\ \mathcal{D}\ c_0}{r^2} \qquad \text{(IV—2,28)}$$

Particulele de platină coloidală se obțin curent prin reducerea acidului H_2PtCl_6 în soluții apoase, cu hidrogen, citrat sau prin radioliza în impuls adaugîndu-se și un suport ca alcoolul polivinilic pentru a stabiliza

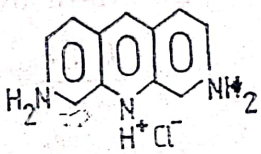
Scanned with OKEN Scanner

coloidul împotriva floculației. Dimensiunea limită a particulelor de platină coloidală care asigură formarea de H_2 este de ~1,0 nm. Astfel de particule au stabilitate de cîteva luni și nu împrăștie lumina din vizibil.

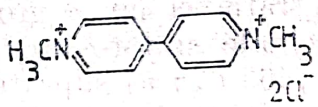
O serie întreagă de publicații s-au ocupat de studiul unor sisteme care funcționează după modelul de *stingere oxidativă*. Cele mai multe dintre ele folosesc drept fotosensibilizator complexul $Ru(bip)_3^{2+}$ sau proflavina și ca releu metilviologenul, dar evident au mai fost încercate și alte variante. Nu este lipsit de interes a aminti structurile acestor compuși:



(IV—2,29)



(IV—2,30)



(IV—2,31)

În cele ce urmează vom exemplifica cîteva din sistemele mai bine analizate fără a omite și menționarea altora dintre cele consemnate în literatura de specialitate, pentru cei interesați.

A. *Stingerea oxidativă*. Unul dintre sistemele bine studiate de către J. M. Lehn, J.P. Sauvage și M. Kirch [48] este: PS = $Ru(bip)_3^{2+}$, R = $= Rh(bip)_3^{3+}$, D = TEAO; C_{red} = Pt coloidal. Potențialele redox ale cuplului PS/R unul față de altul ca și față de ale apei justifică alegerea sistemului. În figura IV—8 este prezentată această situație din care se vede că prin absorbția de lumină $h\nu$, complexul de Ru(II) capătă un potențial redox mult mai negativ decît în starea sa fundamentală devenind un bun donor de electron. Într-adevăr, $Ru(bip)_3^{3+}/Ru(bip)_3^{2+} = +1{,}27$ V, în timp ce $Ru(bip)_3^{3+}/Ru(bip)_3^{*2+} = -0{,}83$ V.

Stingătorul are potențialul redox $Rh(bip)_3^{3+}/Rh(bip)_3^{2+}$ egal cu —0,67 V, adică mai puțin negativ decît —0,83 V, astfel că poate accepta un electron de la fotosensibilizatorul excitat. Trietanolamina (pK_a 7,9) a fost folosită ca donor de electron D, pentru complexul oxidat $Ru(bip)_3^{3+}$ pe care îl reduce, pe seama oxidării sale. Pe de altă parte valoarea —0,67 V este mai negativă decît cea a potențialului redox al apei $H_2O/H_2 = -0{,}41$ V, astfel că Rh (II) poate transfera electronul acceptat pe molecula de apă, reducînd-o la H_2, încît joacă rolul de releu de electron între complexul de Ru(II) excitat și molecula de H_2O. Acest din urmă proces, așa cum s-a menționat mai înainte, este facilitat în prezența catalizatorului Pt coloidală. Complexul de Rh(III) prezintă marele avantaj că se poate combina cu hidrogenul formînd hidruri intermediare, astfel că în prezența a doi electroni și doi protoni poate elibera H_2 din soluție. În figura IV—9 este prezentată schematic funcționarea ciclurilor sistemului de mai sus.

Scanned with OKEN Scanner

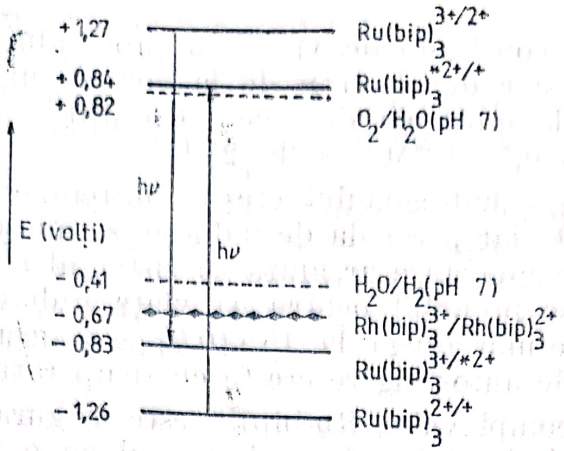


Fig. IV—8. — Diagrama potențialelor redox ale cuplului $Ru(bip)_3^{2+}$ $Rh(bip)_3^{3+}$ și al apei la pH 7 [48].

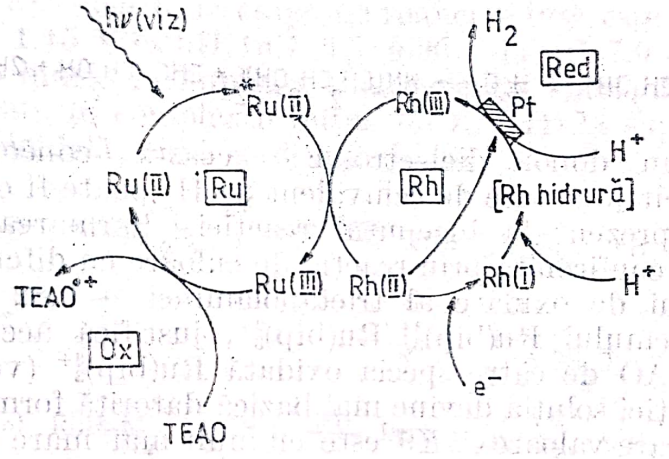


Fig. IV—9. — Ciclurile ruteniului și rodiului la reducerea oxidativă a apei.

Ciclul ruteniului. Reacțiile (IV—2,21), (IV—2,22) descriu funcționarea acestui ciclu printr-o stingere oxidativă a complexului de Ru(II) excitat. Experimente separate efectuate cu o soluție conținînd numai $Ru(bip)_3^{2+}$ la care s-a adăugat TEAO (iradiată cu lungimi de undă din banda de absorbție a complexului, în vizibil) nu prezintă fenomenul de stingere a radiațiilor de fosforescență pe care le emite soluția de complex singură; se atestă astfel că trietanolamina nu transferă electron pe molecula de complex excitată în stare de triplet și ca atare stingerea nu este reductivă.

Stingerea oxidativă a complexului $^3Ru(bip)^{*2+}_3$ de către molecula releu $Rh(bip)_3^{3+}$ a fost urmărită cantitativ variindu-se sistematic concentrația acestuia din urmă. Este verificată o ecuație de tip Stern-Volmer:

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{cor} = 1 + k_s \tau [R] \qquad (IV-2,32)$$

în care I_0 este intensitatea radiației de fosforescență emisă de o soluție de $Ru(bip)_3^{2+}$ în absența stingătorului, iar I în prezența acestuia pentru diverse concentrații ale lui R. τ este viața radiativă a complexului

$^3Ru(bip)^{*2+}_3$, iar k_s constanta de viteză a procesului de stingere, adică a procesului cu transfer de electron de la complexul de Ru(II) excitat în stare de triplet la molecula de releu $Rh(bip)^{3+}_3$. S-a obținut astfel valoarea $k_s = 3{,}5 \pm 0{,}5 \times 10^8 M^{-1} \cdot s^{-1}$ la 25°C.

Viteza de generare a hidrogenului crește cu temperatura, dublîndu-se în intervalul 15—50° iar perioada de inducție se micșorează spectaculos. Această din urmă comportare ar arăta că sistemul este mult mai stabil la temperaturi joase probabil pentru că viața radiativă a complexului [49] $Ru(bip)^{*2+}_3$ este mai lungă la 15° (0,67 μs) decît la 50° (0,39 μs) deoarece și viteza de autostingere crește cu temperatura [49].

Regenerarea complexului $Ru(bip)^{2+}_3$ este asigurată de către donorul TEAO care trebuie să-i cedeze electronul cu o viteză foarte mare comparativ cu reacția inversă de transfer de electron de la $Rh(bip)^{3+}_3$ la $Ru(bip)^{3+}_3$ sau a reacției cu H_2O.

Viteza de oxidare a trietanolaminei prin cedarea electronului a fost găsită de $6{,}5 \times 10^6\ M^{-1} \cdot s^{-1}$, iar reacția totală de descompunere oxidativă este:

$$N(CH_2CH_2OH)_3 + H_2O \longrightarrow HN(CH_2CH_2OH)_2 + CHO\text{-}CH_2OH + 2H^+ + 2e^- \quad (IV-2{,}33)$$

TEAO fiind un donor dielectronic; aceasta concordă cu faptul că mai mult decît jumătate de echivalent de H_2 poate fi obținut per echivalent TEAO prezent la începutul reacției. Formarea glicolaldehidei în sistem a fost confirmată prin reacția de culoare cu difenilamina. Valoarea potențialului de oxidare al trietanolaminei $+0{,}82\ V < +1{,}27\ V$ potențialul sistemului $Ru(bip)^{3+}_3/Ru(bip)^{2+}_3$, justifică acceptarea electronului de la TEAO de către specia oxidată $Ru(bip)^{3+}_3$ (vezi fig. IV—8). La sfîrșitul reacției soluția devine mai bazică datorită formării de dietanolamină pentru care valoarea $pK9$ este cu mult mai mare decît a trietanolaminei [50].

Ciclul rodiului. $Rh(bip)_3Cl_3$ prezintă maxime de absorbție [51—53] în UV la $\lambda = 305$ și 318 nm. Măsurători polarografice și culometrice în soluție apoasă la pH10 indică o reducere dielectronică pentru acest complex, la —0,67 V cînd soluția devine roșietică, absorbind la $\lambda = 520$ nm datorită speciei $Rh(bip)^+_2$ foarte sensibilă la oxidarea cu aer. Secvențele cele mai probabile în ciclul rodiului sînt:

$$Rh(bip)_3^{3+} + Ru(bip)_3^{*2+} \longrightarrow Ru(bip)_3^{3+} + Rh(bip)_3^{2+} \quad (IV-2{,}34)$$

$$Rh(bip)_3^{2+} \longrightarrow Rh(bip)_2bip^{2+} \quad (IV-2{,}35)$$

$$\downarrow H_2O$$

$$Rh(bip)_2H_2O^{2+} + bip$$

$$\downarrow Ru(bip)_3^{2+}$$

$$Ru(bip)_3^{3+} + Rh(bip)_2H_2O^{+}$$

$$\downarrow$$

$$Rh(bip)_2^{+} + H_2O \quad (IV-2{,}36)$$

Scanned with OKEN Scanner

Transferul electronului de la $Ru(bip)_3^{*2+}$ fiind monoelectronic, este necesară și etapa (IV—2,36) în afară de (IV—2,34) pentru transferul celui de-al doilea electron. Nu este însă exclus ca pentru reducerea $Rh(bip)_3^{3+}$ la $Rh(bip)_2^+$ să-și aducă contribuția și moleculele de TEAO, așa cum se vede din reacția (IV—2,33), care pot procura doi electroni. În favoarea secvențelor de mai sus vine faptul că la iradiere cu lumină din vizibil soluția devine roșietică ($\lambda_{max} = 520$ nm), iar în UV apare banda caracteristică bipiridiului de la $\lambda = 280$ nm, ca urmare a apariției speciei $Rh(bip)_2^+$ cu eliberare de bipiridil în sistem. Acest ion complex trebuie să fie implicat în continuare la formarea unei hidruri:

$$Rh(bip)_2^+ + H_3O^+ \longrightarrow RhH(bip)_2H_2O^{2+} \qquad (IV-2,37)$$

$$Rh(bip)_2^+ + H_2O \longrightarrow RhH(bip)_2OH^+ \qquad (IV-2,37')$$

O astfel de reacție este susținută de faptul că reducerea polarografică de la $Rh(bip)_3^{3+}$ la $Rh(bip)_2^+$ are loc la același potențial, atît la *p*H 10,7 cît și la pH 7,0, cea de-a treia etapă de reducere însă este puternic dependentă de pH: —1,15 V la pH 10,7 și —0,90 V la pH 7,0 comportare care susține formarea hidrurii complexe. Pînă la urmă specia $RhH(bip)_2H_2O^{2+}$ este retransformată în complexul inițial de Rh(III) la suprafața catalizatorului de Pt coloidală, cînd se degajă hidrogen:

$$a)\ RhH(bip)_2H_2O^{2+} + H_3O^+ \xrightarrow{(Pt)} Rh(bip)_2(H_2O)_2^{3+} + H_2$$
$$\downarrow bip$$
$$Rh(bip)_3^{3+} + 2H_2O \qquad (IV-2,38)$$

$$b)\ Rh(bip)_2^+ + 2H_3O^+ \xrightarrow{(Pt)} Rh(bip)_2(H_2O)_2^{3+} + H_2 \qquad (IV-2,39)$$

Pt funcționează în acest sistem ca un catalizator redox prin reacția (IV—2,38), sau facilitînd descompunerea hidrurilor intermediare de rodiu (IV—2,37). Reducerea *in situ* a complexului K_2PtCl_4 în timpul perioadei de inducție a reacției, cînd se formează platină coloidală, poate fi efectuată de $Ru(bip)_3^{*2+}$ ca și de speciile reduse de Rh(II) sau Rh(I) toate cu potențiale mult mai negative decît ale cuplului redox $PtCl_4^{2-}/Pt = +0,73$ V. Prezența însă a suprafeței catalitice mărite, accelerează de vreo douăzeci de ori formarea de H_2. Dovada că hidrogenul care se degajă provine din molecula de apă s-a făcut prin repetarea experimentelor în D_2O cînd gazul degajat era majoritar constituit din D_2 : 90 % D_2 și 8—10 % HD. Spectrometria de masă confirmă această concluzie.

Un parametru important care descrie eficiența sistemului este numărul TO în raport cu fiecare component *i*, pentru un anumit timp de iradiere:

$$(TO)_i = \frac{n_{H_2}}{n_0 c_i} \qquad (IV-2,40)$$

El este deci definit ca raportul dintre cantitatea totală de H_2 produsă (exprimată prin număr de moli de H_2) și cantitatea inițială din specia *i* (exprimată tot prin număr de moli). Deoarece formarea moleculelor

de H_2 reclamă doi electroni, atunci numărul efectiv de cicluri executat de componentul i din sistem este $(TO)_i$ dacă specia participă într-un proces dielectronic și este $2(TO)_i$ dacă este implicată într-un proces monoelectronic. Un alt parametru care interesează pentru a caracteriza funcționarea acestor cicluri este așa-numitul TO extrapolat, $(TO)_{ex}$, care arată ce valoare TO poate fi atribuită componentului i, după ce s-a consumat în cursul reacției. Valoarea sa rezultă din $(TO)_i$ și din concentrațiile inițială și finală ale speciei i:

$$(TO)_{ex} = (TO)_i \frac{(c_0)_i}{(c_0)_i - (c_f)_i} \qquad (IV-2,41)$$

În tabelul IV—3 sînt prezentate rezultatele obținute la studiul acestui sistem de J. M. Lehn et al., pentru temperatura de 50°C. Acest tabel permite să se aprecieze efectul condițiilor experimentale asupra randa-

Tabelul IV—3

Rezultatele obținute la generarea de H_2 la iradiere cu lumină din vizibil, a sistemului $Ru(bip)_3^{2+}/Rh(bip)_3^{3+}/TEAO/K_2PtCl_4$

Experim. nr.	conc.$^1 \times 10^4$ M $Ru(bip)_3^{2+}$	conc. $\times 10^3$ M $Rh(bip)_3^{3+}$	conc. bip $\times 10^3$ M adăugat	conc. TEAO M	Viteza de producere H_2(ml/h)
1	9,1	1,95	3,1	0,083	0,66
2	9,1	1,95	3,1	0,42	3,1
3a)	9,1	1,95	3,1	0,42	0,18a)
4	9,1	1,95	0	0,42	1,5
5	9,1	1,95	10	0,42	5,1
6	9,1	1,95	35	0,42	6,0
7	3,03	1,95	3,1	0,42	3,2
8	0,91	1,95	3,1	0,42	2,1
9	3,03	0,97	3,1	0,42	1,2
10	3,03	4,65	3,1	0,42	3,2
11	3,03	1,95	0	0,42	0,8
(TO)	500	80	—	37%	22,4 în 45 ore
$(TO)_{ex}$	>5000	—	—	—	
12	3,03	1,95	3,1	0,42	1,7
(TO)	750	110	75	54%	32,7% în 32 ore
$(TO)_{ex}$	7500	>1100	750	—	

a) experiment fără catalizator de Pt.

mentului de hidrogen. Autorii acestui studiu au testat și alți fotosensibilizatori în afară de $Ru(bip)_3^{2+}$ ca și alte substanțe releu, ceea ce le-a permis optimizarea sistemului pe care l-au și brevetat [54]. Aceiași autori discută posibilitatea utilizării sensibilizatorului $Ru(bip)_3^{2+}$ cuplat cu alte substanțe releu ca de ex. $Co(bip)_3^{2+}$, $Cu(bip)_2^{2+}$, MV^{2+} sau a proflavinei și acridinei ca fotosensibilizator cu complexul de Rh(III) ca releu. În tabelul IV—4 sînt ilustrate aceste rezultate.

Intr-o altă lucrare T. Oncescu, M. Contineanu și S.G. Ionescu [55] studiază sistemul $Ru(bip)_3^{2+}/Co(bip)_3^{3+}/TEAO/PtCl_4^{2-}$, complexul de Co(II)

Tabelul IV-4

Generarea de fotohidrogen din diferite sisteme PS/R/D/Cat Pt.

[PS] × 10^4 M		[$Rh(bip)_3^{3+}$] × 10^3 M	[bip] adăugat × 10^3 M	[K_2PtCl_4] × 10^4 M	[D], M (pH)	Vol. sol. irad., ml (T°C)	Vit. form. H_2, ml/oră	Vol. H_2 produs, ml; [t_{irad}, h]	TO		
									TO_{PS}	TO_R	$TO_{bip\ adaugat}$
$Ru(bip)_3^{2+}$	17,6	2,05	53	4,8	0,4 TEAO(6,9)	10(50°)	13	11(2,5)	26	22	0,9
Proflavină	3,2	0,85	52	3,6	,, ,,	,, ,,	7	10,5(3)	140	50	0,8
,,	0,31	0,47	48	4,8	,, ,,	,, (40°)	2,3	16(8)	2100	140	1,5
,,	0,99	1,03	1,33	1,0	0,2 TEAO(7,2)	1250(30°)	20	300(24)	100	9,5	8
Acriflavină	15,4	2,15	2,2	4,3	0,4 TEAO(6,9)	10(50°)	1,5	3,1(5)	8	6	6
Proflavină	0,49	0,42	0,27 a)	0,6	0,1 TEOA(7,2)	10(40°)	1,8	5,2(5)	450	51 a)	80 a)
$Ru(bip)_3^{2+}$	4,4	1,56	—	—	0,2 EDTA(5,2)	7(30°)	1,0	1,6(3)	22	6	—
,,	3,9	1,57	3,2	7,2	,, ,,	10(50°)	2	5,4(3)	64	16	8
,,	3,9	4,3	5,1	4,8	0,16 TEAO(7,1)	2,5(30°)	0,2	0,85(5)	—	3	3
,,	3,9	5,7	7,7	4,8	02 EDTA (5,2)	2,5(25°)	0,25	0,4(1,8)	—	1	1
,,	1,29	0,65	2,0	1,44	0,1 TEAO(7,2)	10(30°)	0,6	2,2(6)	77	15	3

a) s-a folosit complexul $Rh(dmbp)_3^{3+}$, deci în loc de bipiridil s-a adăugat 4,4'-dimetilbipiridil (dmbp).

Scanned with OKEN Scanner

cu bipiridil fiind o substanţă mult mai ieftină decît complexul de Rh(III). S-a determinat constanta de viteză a procesului de stingere oxidativă k_s pentru care s-a găsit valoarea $(3{,}14 \pm 0{,}14) \times 10^8 M\ s^{-1}$, comparabilă cu cea din lucrarea analizată mai înainte [48]. S-a studiat de asemenea rolul creşterii concentraţiei fiecărui component al sistemului asupra cantităţii de hidrogen degajată într-o anumită perioadă de iradiere, ca şi a duratei de iradiere. Este interesant de semnalat că la creşterea cantităţii de H_2 odată cu creşterea concentraţiei releului $Co(bip)_3^{2+}$, se constată şi creşterea raportului $[N_2]/[O_2]$ aşa cum se vede în figura IV—10, ceea

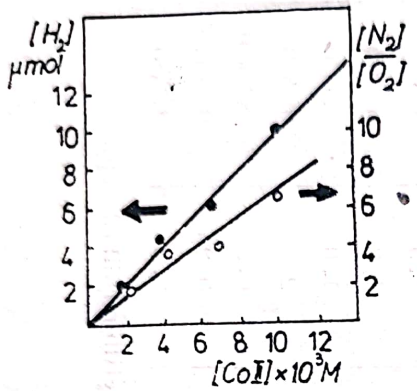


Fig. IV—10. — Dependenţa cantităţii de H_2(●), degajată la iradierea sistemului $Ru(bip)_3^{2+}/Co(bip)_3^{2+}$/TEAO/$PtCl_4^{2-}$ şi a raportului $[N_2]/[O_2]$(○), de concentraţia releului.

ce sugerează consumarea O_2 din sistem în reacţii secundare. O astfel de concluzie este în concordanţă cu sensibilitatea mare faţă de aer a soluţiilor iradiate în care a apărut specia de Co(I) în urma transferului de electron. Experimente efectuate în soluţii dezaerate cu Ar sau în care s-a barbotat O_2 confirmă această concluzie.

În alte lucrări s-au efectuat studii asupra sistemului $Ru(bip)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Cat Pt [56, 57] sau a sistemelor $Ru(bip)_3^{2+}/MV^{2+}$/cisteina/Cat. Pt şi $Ru(bip)_3^{2+}/MV^{2+}$/TEAO/Cat.Pt [58].

Într-una din lucrări [56a], rezultatele au sugerat funcţionarea sistemului prin următoarea schemă de reacţie:

$$Ru(bip)_3^{2+} \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} Ru(bip)_3^{*2+} \qquad (IV-2{,}42)$$

$$Ru(bip)_3^{*2+} + MV^{2+} \longrightarrow Ru(bip)_3^{3+} + MV^{\bullet+} \qquad (IV-2{,}43)$$

$$Ru(bip)_3^{3+} + MV^{\bullet+} \longrightarrow Ru(bip)_3^{2+} + MV^{2+} \qquad (IV-2{,}44)$$

$$Ru(bip)_3^{3+} + EDTA \longrightarrow Ru(bip)_3^{2+} + EDTA^{\bullet+} \qquad (IV-2{,}45)$$

$$MV^{\bullet+} + H_3O^+ \xrightarrow{Pt} MV^{2+} + 1/2\ H_2 + H_2O \qquad (IV-2{,}46)$$

$$EDTA + H_3O^+ \longrightarrow EDTA^{\bullet+} + 1/2\ H_2 + H_2O$$

Înlocuind ligandul din complex cu 2,2′-bipirazină, autorii găsesc că degajarea de H_2 este de trei ori mai eficientă decît cu bipiridil, în schimb complexul $Ru(bipz)_3^{2+}$ se degradează mai repede. De asemenea au mai fost testaţi o serie de derivaţi ai metilviologenului ca substanţe releu

de electron. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura IV—11. Se observă că eficiența cea mai mare se obține de la metilviologen și scade în ordinea următoare: HMV^{2+} (diclorura de 1,1′,2,2′,6,6′-hexametil -4,4′-bipiridil), bis-MV^{4+} (tetraclorura de 1′,1″-(etano) bis (1-metil-

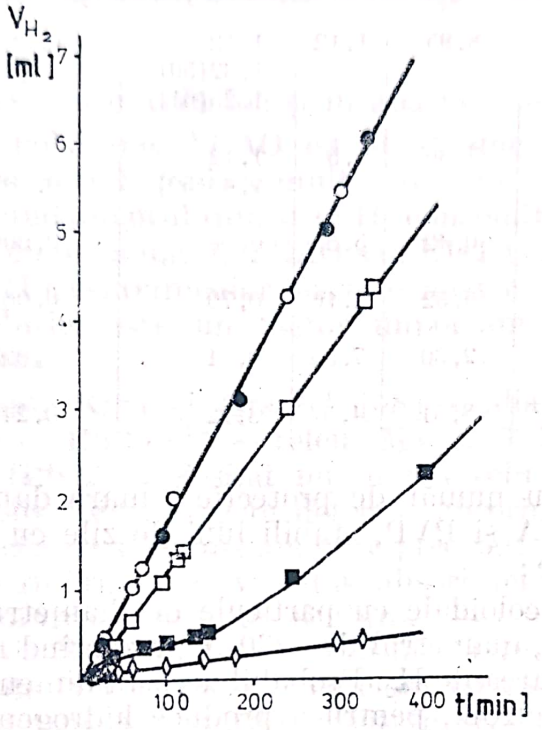


Fig. IV — 11. — Dependența cantității de H_2 dezvoltată de timpul de iradiere folosind diferite substanțe releu [56a] (●) MV^{2+}, (○) 2-TMV^{2+}, (□) HMV^{2+}, (■) bis-MV^{2+} și (◇) 3-TMV^{2+}.

-4,4′-bipiridil) și 3-TMV^{2+} (diclorura de 1,1′,3,3′-tetrametil-4,4′— —bipiridil). De asemenea, ca și la sistemul $Ru(bip)_3^{2+}/Rh(bip)_3^{3+}$/TEAO/Cat. Pt se observă o creștere cu temperatura a cantității de H_2 care se degajă, cu energii de activare cuprinse între 28 și 19 kJ/mol funcție de natura releului folosit. Această comportare este similară cu cea găsită de Grätzel et al [59]. În tabelul IV—5 sînt consemnate rezultatele lui Durr, Dörr, Zengerle și Reis [56a] discutate mai înainte. În aceste experimente s-a folosit EDTA ca sursă de electroni pentru regenerarea fotosensibilizatorului, la pH 5 în prezența de Pt—PVA drept catalizator.

Sistemul $Ru(bip)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Cat. Pt a mai fost studiat și de Moradpour et al [56b] care au determinat numărul TO pentru metil-viologen și pentru complexul de Ru(II) în raport cu randamentul de H_2 și au găsit valorile 10, respectiv 100.

Toshima, Yamada și Hirai [56c] lucrînd cu același sistem, dar preparînd catalizatorul, platina coloidală, protejată cu diverși polimeri după diferite procedee, găsesc o serie de rezultate interesante. Astfel:

Tabelul IV—5

Caracteristicile reacției de reducere a apei la 20°C

Releu	Fotosensibilizator	H_2 ml	t_{irad} (h)	v_{H_2} ml/h	φ $1/2H_2$	$E_{1/2}$ (electrod nomal de hidrogen (volți)
MV^{2+}	$Ru(bip)_3^{2+}$	8,95	1,12	1,12 1,32[59] 1,25[61]	0,085	−0,44
2-TMV^{2+}	,,	7,36	6,5	1,12 1,64[59]	0,085	−0,51
3-TMV^{2+}	,,	0,42	5,5	0,08	0,006	−0,89
HMV^{2+}	,,	6,52	8,16	0,79	0,06	−0,59
bis-MV^{4+}	,,	2,30	7,50	0,31	0,023	—
MV^{2+}	$Ru(bipz)_3^{2+}$	8,61	4,5	3,22	0,243	−0,44

a) polimerii cu număr de protecție *) mare dau platină dispersată coloidal, de ex. PVA și PVP, stabili luni de zile cu păstrarea intactă a activității catalitice;

b) dispersiile coloidale cu particule de diametru mic au activitate catalitică mai mare, diametrul de ~30 Å prezentînd maximum de activitate pentru dezvoltarea de H_2. Probabil această dimensiune este suficientă ca să așeze doi electroni, pentru a produce hidrogen.

Același sistem a mai fost investigat și de Getoff și Gohn [57] care pe lîngă EDTA mai folosesc TEAO și SCN^- ca donor de electron. Astfel iradiind cu lungimi de undă $\lambda > 360$ nm, cînd în sistem se găsește TEAO, se constată că după o iradiere prelungită de peste 6 ore, randamentul în H_2 începe să descrească, înregistrîndu-se totodată și o schimbare pronunțată în spectrul de absorbție al soluției la 260 nm (datorită fotolizei metilviologenului) și la 450 nm (datorită degradării complexului $Ru(bip)_3^{2+}$). Și acești autori includ în schema de reacție procesele (IV—2,32)—(IV—2,44) cu formarea radicalului $MV^{\cdot+}$ al cărui potențial redox este suficient de negativ (−0,44 V) pentru a putea reduce molecula de H_2O la H_2. Ei consideră însă mai corect să se expliciteze în schema de reacție formarea atomilor de hidrogen (IV—2,47):

$$MV^{\cdot+} + H_3O^+ \xrightarrow{PtO_2} MV^{2+} + H + H_2O \qquad \text{(IV—2,47)}$$

care evident se pot recombina rapid formînd H_2, proces facilitat și el de prezența catalizatorului (PtO_2). Este de menționat însă că și în absența catalizatorului are loc degajarea de H_2, ceea ce sugerează că radicalul $MV^{\cdot+}$ apărut la iradierea sistemului în condiții de staționaritate (cînd soluția devine albăstruie) absoarbe și el lumină din vizibil [62] și trece

*) Număr de protecție definit de Thiele: greutatea maximă (grame) a aurului roșu coloidal protejat de 1 g de material protectiv.

într-o stare excitată donoare de electron ce conduce tot la formare de hidrogen atomic;

$$MV^{\cdot+} \xrightarrow{h\nu} (MV^{\cdot+})^{*} \qquad (IV-2,48)$$

$$(MV^{\cdot+})^{*} + H_3O^{+} \longrightarrow MV^{2+} + H + H_2O \qquad (IV-2,49)$$

Acest din urmă proces poate avea loc și în absență de catalizator.

Înlocuirea trietanolaminei TEAO cu SCN^- duce la un randament foarte scăzut în H_2 dar la o degradare mult mai mică a sistemului. Rezultatul se corelează cu randamentul ridicat în H_2 concomitent cu o degradare avansată a sistemului cînd s-a folosit TEAO sau EDTA, aceasta confirmînd formarea atomilor de H ca intermediar foarte reactiv ce atacă componenții sistemului. pH-ul soluției este un factor important care influențează comportarea sistemului.

Kalyanasundaram, Kiwi și Grätzel [58] studiază practic același cuplu: fotocatalizator $Ru(bip)_3^{2+}$ — releu MV^{2+}, TEAO sau cisteină și catalizator Adam (PtO_2). Folosind nu numai tehnica fotolizei stării staționare ci și a fotolizei cu laser, au detectat absorbția intermediarilor care apar în sistem, ceea ce a permis anumite precizări utile pentru mecanismul de reacție. Urmărindu-se variația absorbției radicalului $MV^{\cdot+}$ la $\lambda = 600$ nm, decolorarea soluției de $Ru(bip)_3^{2+}$ la $\lambda = 452$ nm și luminescența moleculelor de $Ru(bip)_3^{*2+}$ la $\lambda = 615$ nm, a rezultat convingător creșterea semnalului de la $\lambda = 600$ nm corelată cu scăderea celui de la $\lambda = 615$ nm, atestînd stingerea stărilor excitate prin transferul de electron pe MV^{2+} cu formarea radicalilor $MV^{\cdot+}$. Cinetica acestui proces este de pseudoordinul I în raport cu MV^{2+}, cu o constantă de viteză $k_s = (5 \pm 0,4) \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$. Eficiența cuantică a acestui proces, η, este dată de produsul:

$$\eta = \rho_{CT}\ \eta_s\ \eta_{re} \qquad (IV-2,50)$$

în care ρ_{CT} este randamentul cuantic pentru formarea stării excitate cu transfer de sarcină ML a moleculelor de $Ru(bip)_3^{*2+}$, (practic egal cu 1), η_s probabilitatea de stingere iar η_{re} probabilitatea transferului de sarcină. Probabilitatea de stingere a complexului excitat, prin MV^{2+} este:

$$\eta_s = \frac{k_s[MV^{2+}]}{k_s[MV^{2+}] + k_0} \qquad (IV-2,51)$$

în care k_0 este constanta de viteză a stingerii luminescenței în absența releului stingător ($1,6 \times 10^6\ s^{-1}$).

Atît trietanolamina cît și cisteina s-au dovedit eficace pentru împiedicarea transferului de electron înapoi, caracterizat de o constantă de viteză $k_i = 2,4 \times 10^9 M^{-1}\ s^{-1}$. Cinetica metilviologenului urmărită la $\lambda = 600$ nm este puternic dependentă de concentrația releului și de pH-ul soluției. Urmărind cinetica la $\lambda = 425$ nm, s-a găsit că în intervalul de timp în care $Ru(bip)_3^{3+}$ este redus la forma sa inițială (de ex. de către

TEAO) dispariția radicalului $MV^{\cdot +}$ urmărită la $\lambda = 600$ nm este cu mult mai lentă, așa cum rezultă din oscilogramele prezentate în figura IV—12.

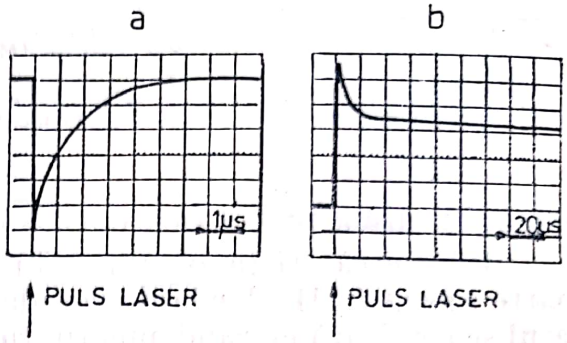


Fig. IV—12. — Oscilogramele obținute la fotoliza fulger cu laser a soluțiilor conținînd: TEAO, 0,125 M, $Ru(bip)^{2+}_3$ 4×10^{-5} M, în prezență de metilviologen la: a) $\lambda = 425$ nm; b) $\lambda = 600$ nm [58].

Această comportare arată că $TEAO^{\cdot +}$ care apare în sistem în urma procesului (IV—2,52):

$$R_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + Ru(bip)^{3+}_3 \rightarrow R_2\overset{+}{N}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + Ru(bip)^{2+}_3 \qquad (IV—2,52)$$

este capabil la rîndul lui să extragă un electron de la $MV^{\cdot +}$ reoxidîndu-l:

$$R_2\overset{+}{N}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + MV^{\cdot +} \rightarrow R_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + MV^{2+} \qquad (IV—2,53)$$

Potențialul redox $TEAO^{\cdot +}/TEAO = +0{,}82$ V, astfel că reacția (IV—2,53) este energetic favorabilă la 1,26 V și deci poate decurge cantitativ.

În ceea ce privește influența pH-ului asupra sistemului $Ru(bip)^{2+}_3/MV^{2+}$/TEAO, oscilogramele din figura IV—13 sînt edificatoare. Ele se

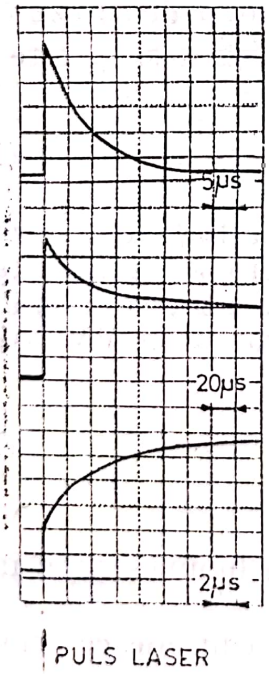


Fig. IV—13. — Efectul pH-ului asupra cineticii radicalului $MV^{\cdot +}$ la $\lambda = 600$ nm [58].

explică în baza echilibrului acido-bazic al cationului acidobazic $TEAO^{\cdot +}$ apărut din reacția (IV—2,52):

$$R_2\overset{\cdot +}{N}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \rightleftharpoons R_2N\text{-}\dot{C}H\text{-}OH + H^+ \qquad (IV—2,54)$$

În soluție acidă, după cum se vede din figura IV—13, semnalul revenind la sfîrșit la linia de zero, indică reoxidarea completă a radicalului $MV^{\cdot +}$ astfel că în condiții de iluminare staționară nici nu mai apare colorația albastră a radicalului $MV^{\cdot +}$. Această comportare este legată de faptul că la pH 5 echilibrul (IV—2,54) este deplasat spre forma protonată, încît reacția (IV—2,53) decurge cantitativ.

În soluție neutră, oscilograma arată numai o oxidare parțială a radicalului MV'^{+} pentru că la pH 7 coexistă ambele forme ale echilibrului (IV—2,54), astfel că reacțiile (IV—2,52) și (IV—2,53) decurg simultan. În aceste condiții doar o anumită fracțiune din radicalul $MV^{\cdot +}$ produs inițial, este protejată de reoxidare. Creșterea concentrației în trietanolamină micșorează și mai mult cantitatea de $MV^{\cdot +}$ care este reoxidată.

În soluție bazică semnalul nu mai dispare ci după creșterea lui rapidă datorată formării de $MV^{\cdot +}$ în sistem în urma transferului de electron (IV—2,43), are loc o a doua creștere lentă sugerînd formarea în continuare prin alt proces a acestui radical. Foarte probabil la pH 9 echilibrul (IV—2,54) este deplasat spre dreapta către forma deprotonată cu un electron neîmperecheat în poziția α fie față de grupa amino, fie față de grupa alcool, o astfel de specie prezentînd îndeosebi proprietăți reducătoare [63]. În aceste condiții TEAO ar putea reacționa cu metilviologenul din sistem generînd radicalul $MV^{\cdot +}$:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + MV^{2+} \longrightarrow MV^{\cdot +} + \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!N\text{-}CH_2\text{-}CHO + H^{+} \qquad \text{(IV—2,55)}$$

Ultima oscilogramă din figura IV—13 a permis calculul constantei de viteză a acestui proces, de $2{,}5 \times 10^{6} M^{-1}s^{-1}$.

La iradiere continuă, soluțiile cu sistemul ternar investigat la pH 5 nu au mai generat H_2, ceea ce se corelează bine cu reoxidarea rapidă a radicalului $MV^{\cdot +}$ conform reacției (IV—2,53), astfel că nu mai rămîne disponibil pentru reducerea moleculelor de H_2O. Nici în soluții alcaline nu s-a observat eliberare de H_2, deși s-a văzut că la pH 9 se formează $MV^{\cdot +}$ suplimentar, dar soluția păstrează culoarea albăstruie a acestui radical chiar la agitare prelungită cu catalizatorul. Aceasta concordă cu faptul că apa nu a fost redusă întrucît în soluție alcalină potențialul de reducere al apei se deplasează cu 118 mV către valori mai negative. De aceea o valoare, în jur de pH 7 a soluției s-a dovedit cea mai potrivită scopului. Prezența catalizatorului de Pt este necesară și în acest caz. Particulele de PtO_2 se acoperă cu un strat subțire de platină ce constituie partea activă a catalizatorului. Ionii releului, reduși în urma procesului cu transfer de electron de la fotosensibilizatorul excitat, sînt adsorbiți la suprafața acestor particule ceea ce impune platinei un potențial negativ suficient pentru a face posibilă dezvoltarea de H_2.

Okura, Kim-Thuan și Keii [64] ocupîndu-se de același sistem $Ru(bip)_3^{2+}$ /MV^{2+}, folosind drept reducător sacrificabil TEAO sau RSH (mercaptoetanol) și hidrogenaza în loc de platină coloidală, în condiții anaerobe, la pH 7, observă că numărul TO per moleculă de hidrogenază este de 1000 de ori mai mare decît cel față de platina coloidală.

Un alt sistem ternar mult investigat este proflavină/MV^{2+} EDTA/Pt coloidală [15,65,79]. Ne vom referi în mod special la lucrarea lui Kalaynasundaram și Dung [65] fiind cea mai recentă dintre lucrările citate.

După cum se știe, funcție de pH-ul soluției proflavina există în mai multe forme protonate cu valori caracteristice pK_a ale echilibrelor acido-bazice [65 a și b] în care sînt implicate. Astfel, în starea fundamentală:

$$P \underset{pK_a=9,5}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} PH^+ \underset{pK_a=0,5}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} PH_2^{2+} \underset{pK_a=-3,0\ (-2,9)}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} PH_3^{3+} \qquad (IV-2,56)$$

iar în starea excitată de singlet pK_a-urile sînt deplasate la valori mult mai mari:

$$^1P^* \underset{pK_a=12,5}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} {}^1(PH^+)^* \underset{pK_a=1,5\ (2,1)}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} {}^1(PH_2^{2+})^* \qquad (IV-2,57)$$

Pe întreg domeniul de pH investigat (3 — 8) proflavina excitată se găsește numai cu $(PH^+)^*$ în urma absorbției radiațiilor $\lambda = 445$ nm.

Folosind tehnica iradierii continue, autorii [65] au studiat comportarea proflavinei în prezență de EDTA cu și fără releu, în condiții anaerobe. Astfel, în absența releului, rezultatele experimentale efectuate la pH $\leqslant 5$ conduc la următoarea schemă de reacție:

$$PH^+ \xrightarrow{h\nu} {}^1(PH^+)^* \xrightarrow{ISC} {}^3(PH^+)^* \qquad (IV-2,58)$$

$${}^3(PH^+)^* + EDTA \longrightarrow PH^{\cdot} + EDTA^{\cdot+} \qquad (IV-2,59)$$

$$PH^{\cdot} + EDTA \longrightarrow \text{Produs } A_{424} \qquad (IV-2,60)$$

$$2PH^{\cdot} \longrightarrow P + PH_2 \ (\text{acridani}, A_{292}) \qquad (IV-2,61)$$

$$PH^{\cdot} \underset{pK_a=4,5}{\rightleftharpoons} P^{\cdot-} + H^+ \qquad (IV-2,62)$$

Absorbția produșilor la $\lambda = 424$ nm, respectiv 290 nm, crește pe parcursul reacției, concomitent cu dispariția proflavinei, urmărită prin scăderea absorbanței la $\lambda = 445$ nm.

La adaos de metilviologen, nu se mai constată consumarea proflavinei din sistem, și este pusă în evidență absorbția caracteristică radicalului $MV^{\cdot+}$ în baza reacției:

$$PH^{\cdot} + MV^{2+} \longrightarrow P + MV^{\cdot+} + H^+ \qquad (IV-2,63)$$

Randamentul în $MV^{\cdot+}$ este puternic dependent de pH prezentînd un maxim în domeniul 5 — 6, exact în același domeniu pentru care se obține și cea mai mare eficiență la degajarea de H_2, atunci cînd se adaugă catalizatorul redox Pt-PVA:

$$2MV^{\cdot+} + 2H^+ \xrightarrow{Pt-PVA} 2MV^{2+} + H_2 \qquad (IV-2,64)$$

Deoarece randamentul în radicalul $MV^{\cdot+}$ este mai mare decît cel al proflavinei excitată în stare de triplet, care în conformitate cu reacțiile (IV — 2, 58) — (IV — 2,63) este responsabilă de apariția radicalului $MV^{\cdot+}$,

s-au întreprins și experimente de fotoliză fulger cu laser de nanosecundă pentru soluția de proflavină, proflavină-EDTA și proflavină-EDTA-MV^{2+}. S-au pus astfel în evidență spectrele de absorbție ale moleculelor de $^3(PH^+)^*$ și a cationului radicalic semioxidat $PH^{\cdot 2+}$ cărora li s-a urmărit și cinetica de dispariție din sistem. Acestea au sugerat prezența următoarelor procese, urmărite la pH6, cînd și tripletul (anihilare $T - T$) și singletul (ionizarea) proflavinei sînt implicate în generarea radicalului dicationului $PH^{\cdot 2+}$:

$$^3(PH^+)^* + {}^3(PH)^* \xrightarrow{(T-T)} PH^{\cdot 2+} + PH^{\cdot} \qquad (IV-2,65)$$

$$^1(PH^+)^* \longrightarrow PH^{\cdot 2+} + e^- \qquad (IV-2,66)$$

La adaos de EDTA, în paralel cu reacția (IV—2,59) are loc și procesul de regenerare a proflavinei PH^+:

$$PH^{\cdot 2+} + EDTA \longrightarrow PH^+ + EDTA^{\cdot +} \qquad (IV-2,67)$$

Cînd se adaugă și cel de-al treilea component, metilviologenul, reacția (IV — 2,66) se transformă în (IV—2,68):

$$^1(PH^+)^* + MV^{2+} \longrightarrow PH^{\cdot 2+} + MV^{\cdot +} \qquad (IV-2,68)$$

care explică formarea suplimentară de $MV^{\cdot +}$ alături de cel din reacția:

$$P^{\cdot -} + MV^{2+} \longrightarrow P + MV^{\cdot +} \qquad (IV-2,69)$$

generată de radicalul $P^{\cdot -}$, provenit din $PH^{\cdot}$ de la proflavină excitată în stare de triplet. Acest studiu a permis precizarea mecanismului de reacție pentru proflavină făcînd posibilă cunoașterea mai îndeaproape a comportării acestui fotosensibilizator.

T. Oncescu, M. Contineanu, S. G. Ionescu și A. Șerbănoiu [67] studiază același fotosensibilizator folosind trietanolamină în loc de EDTA și complexul $Co(bip)_3^{2+}$ în loc de metilviologen, tot în condiții anaerobe. Urmărind stingerea fluorescenței proflavinei se determină o constantă de viteză k_s, de valoare $1,4 \times 10^{-10}\ M^{-1} \cdot s^{-1}$ folosind ecuația Stern-Volmer. Se stabilește că în cazul acestui sistem la iradiere continuă apare produsul A_{424} care se degradează la iradierea prelungită, dar numai în soluții de pH > 5. În prezența complexului de Co(II) acest produs nu se mai formează, probabil datorită reacției:

$$PH^{\cdot} + Co^{2+} \longrightarrow PH + Co^+ \qquad (IV-2,70)$$

care consumă radicalii $PH^{\cdot}$. În continuare, specia reactivă de Co^+ generează H_2:

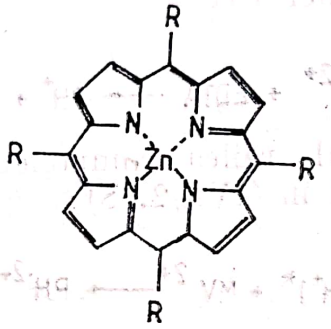
$$Co^+ + H^+ \longrightarrow Co^{2+} + 1/2\ H_2 \qquad (IV-2,71)$$

Fotoliza fulger convențională (μs) a permis punerea în evidență a radicalului cationic $PH^{\cdot 2+}$ ca și a speciei $P^{\cdot -}$, dar nu și a tripletului proflavinei de viață prea scurtă pentru tehnica utilizată de noi. În prezența cataliza-

torului de Pt, acest sistem tricomponent a degajat cea mai mare cantitate de H_2 la un pH ~ 8.

Un sistem de trei componente [68] ceva mai puțin studiat este: fotosensibilizatorul Zn(II) tetra-N-metil-4-piridil-porfirină ($ZnTMPyP^{4+}$), iar releul, metilviologen sau viologeni polimerici ca: SV^{2+}, diclorură de N-(n-octadecil)-N′-metil-4,4′-bipiridil, $PVPV^{2+}$, diclorura de N-(benzil-polivinil)-N′-metil-4,4′-bipiridil, $TMSV^{2+}$, dibromura de NN′-bis(3-trimetoxisilvil-1-propil)-4,4′-bipiridil. Drept agenți suport s-au utilizat PVA, Carbowax 20M (CARBO), clorura de cetiltrimetilamoniu (CTAC) și lauril sulfat de sodiu (SLS).

Amintim structura complexului $ZnTMPyP^{4+}$:



În tabelul IV-6 sînt consemnate rezultatele experimentale obținute.

Tabelul IV—6

Randamentul în H_2 observat pentru diverse sisteme viologen/Pt

Sistemul	pH de echilibru	Eficiența conversiei electrochimice (%)	Randament relativ de H_2
MV^{2+}/Pt-PVA	8,05	80	0,95
MV^{2+}/Pt-CTAC	7,75	70	0,55
MV^{2+}/Pt-CARBO	7,70	85	1,00
MV^{2+}/Pt-SLS	5,85	40	0,05
SV^{2+}/Pt	5,60	60 (pH3)	0,12
$TMSV^{2+}$/Pt-CARBO	5,60	—	<0,02
$PVBV^{2+}$/Pt-CARBO	5,45	15	0,03
$MACV^{2+}$/Pt-CARBO	—	65	0,17

$MACV^{2+}$ = viologen macromolecular [69].

În loc de EDTA, ca sursă de electroni s-a folosit 1-morfolino-2-etil-sulfat (MES). Randamentele în H_2 sînt relativ mici, dar metilviologenul macroreticular este un material atractiv pentru sistemele fotochimice care dezvoltă H_2. Forma sa redusă poate fi în acest mod izolată și transportată în condiții anaerobe.

Același sistem $ZnTMPyP^{4+} - MV^{2+}$ a mai fost studiat ulterior și de Richoux [77] căci porfirinele și în special cele cu Zn s-au dovedit fotosensibilizatori eficienți [71, 72]. Fusese deja stabilit de asemenea că ală-

Scanned with OKEN Scanner

turi de metilviologen porfirina se comportă ca un fotosensibilizator cu mult mai bun decît alţii [73], [74], aşa cum rezultă şi din tabelul IV—7.

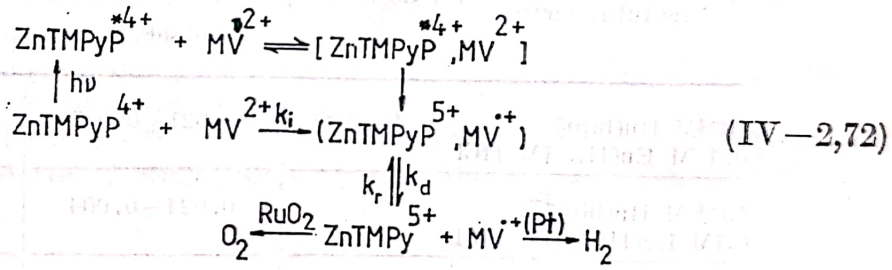
Tabelul IV — 7

Comparaţie între eficienţa fotosensibilizatorilor la producerea de H_2

Fotosensibilizator (PS)	Releu (R)	Donor de electron (D)	Catalizator C_{red}	Eficienţa cuantică de H_2, %
$Ru(bip)_3^{2+}$	metilviologen	EDTA	Pt coloidală	26
$Ru(bip)_3^{2+}$	,,	cisteină	PtO_2	—
Proflavină	,,	EDTA	Pt asbest	—
Galben de acridină	,,	,,	Pt coloidală	32
a) $ZnTMPyP^{4+}$	,,	,,	,,	60
$ZnTMPyP^{4+}$	fără	,,	,,	7
b) $ZnTSPP^{4-}$	metilviologen	,,	,,	2

a) Zn tetra (N-metil-4-piridil) porfirină.
b) Zn tetra (4-sulfofenil) porfirină.

O serie de alte lucrări [75—87] s-au ocupat de factorii care influenţează eficienţa separării de sarcini în urma transferului de electron (forţe electrostatice, tăria ionică etc.). Mecanismul de reacţie al acestui sistem este reprezentat de schema generală (IV—2,72):



(IV—2,72)

Această schemă se bazează pe formarea perechii de ioni $ZnTMPyP^{5+}$, $MV^{\cdot+}$ care se poate separa ulterior în ionii respectivi, prezentînd un dublu avantaj. $MV^{\cdot+}$ în prezenţa catalizatorului de Pt generează H_2, iar $ZnTMPyP^{5+}$ poate fi utilizat pentru generare de O_2, folosind RuO_2 drept catalizator [79]. În schema de reacţie (IV—2,72) interesul este ca procesul cu transfer invers de electron care aduce speciile ionice la starea iniţială (k_i) să fie minimizat, în timp ce procesul de separare a celor două specii ionice intermediare (k_d) să fie maximizat. S-a observat că ridicarea temperaturii contribuie la creşterea randamentului cuantic pentru formarea ionilor redox, rezultat important pentru folosirea reacţiilor la stocarea energiei solare.

B. *Stingerea reductivă*. Sisteme care să genereze fotohidrogen printr-o stingere reductivă sînt mai puţin numeroase şi mai puţin studiate. Sutin et al [80] folosesc complexul $Ru(bip)_3^{2+}$ ca fotosensibilizator, asociat cu complecşi macrociclici de tipul Co(II)L, iar drept agenţi reducători, săruri de Eu(II) sau ionul ascorbat (HA^-). Exemplificăm prin schema

de reacție propusă în cazul folosirii Eu(II), susținută și de experimentele de fotoliză fulger cu laser:

$$Ru(bip)_3^{2+} \xrightarrow{h\nu} Ru(bip)_3^{*2+}$$

$$Ru(bip)_3^{*2+} + Eu(II) \longrightarrow Ru(bip)_3^{+} + Eu(II) \qquad (IV-2,73)$$

$$Ru(bip)_3^{+} + Co(II)L \longrightarrow Ru(bip)_3^{2+} + Co(I)L \qquad (IV-2,74)$$

$$Co(I)L + H^+ \longrightarrow Co(II)LH^- \xrightarrow{H^+} Co(III)L + H_2 \qquad (IV-2,75)$$

$$Co(III)L + Eu(II) \longrightarrow Co(II)L + Eu(III) \qquad (IV-2,76)$$

În tabelul IV—8 sînt consemnate rezultatele experimentale obținute de acești autori folosind Eu(II) și ionul ascorbat pentru reducerea complexului de Ru(II) în stare excitată.

Tabelul IV—8

Randamentele cuantice pentru generarea de H_2, $\lambda = 450$ nm

Agentul reductor	Co(II)L M	φ_{H_2} observat	φ_{H_2} corectat
10^{-4}M $Ru(bip)_3^{2+}$ 0,1 M Eu(II), 1M HCl	4×10^{-3}	0,021±0,005	0,042
10^{-4} M $Ru(bip)_3^{2+}$ 0,1M Eu(II), 0,1M HCl	,,	0,024±0,004	0,051
10^{-4} M $Ru(bip)_3^{2+}$ 0,1 M Eu(II), 1M HCl	0	0,003	
5×10^{-4} M $Ru(bip)_3^{2+}$ 0,5M H_2A, 0,5M NaHA, pH 4	2×10^{-3}	0,00013	0,00016
10^{-4} M $Ru(bip)_3^{2+}$ 0,9M H_2A, 0,1 M NaHA, pH 3,1	5×10^{-3}	0,00018	0,00046
10^{-4} M $Ru(bip)_3^{2+}$ 1M H_2A, pH 1,5	5×10^{-3}	1×10^{-5}	
10^{-4} M $Ru(bip)_3^{2+}$ 0,5M H_2A, 0,5M HA^-	0	2×10^{-6}	

Timpul de iradiere a fost între 0,5 și 1 oră pentru soluțiile cu Eu(II) și de 1 — 7 ore pentru cele cu ascorbat.

Un alt exemplu de sistem [81] a cărui funcționare se bazează pe stingerea reductivă este $Ru(bip)_3^{2+}$—$Co(dmg\ H)_2$, în care releul este bis-

Scanned with OKEN Scanner

dimetilglioximat de Co(II), folosind TEAO ca agent reducător. Etapele de reacție, în care prin S s-a notat solventul, sînt :

$$Ru(bip)_3^{*2+} + TEOA \longrightarrow Ru(bip)_3^{+} + TEOA^{\cdot+} \quad (IV-2,77)$$

$$Ru(bip)_3^{+} + Co(II)(dmgH)_2 \longrightarrow Ru(bip)_3^{2+} + Co(I)(dmgH)^{-} \quad (IV-2,78)$$

$$Co(I)(dmgH)_2^{-} + H^{+} + S \rightleftharpoons HCo(III)(dmgH)_2(S) \quad (IV-2,79)$$

$$HCo(III)(dmgH)_2(S) + H_3O^{+} \longrightarrow [(H_2O)Co(III)(dmgH)_2(S)]^{+} + H_2 \quad (IV-2,80)$$

$$2HCo(III)(dmgH)_2(S) \longrightarrow 2Co(II)(dmgH)_2 + S + H_2 \quad (IV-2,81)$$

Degajarea de H_2 provine din ultimele două procese ce decurg în paralel : scindarea heterolitică și homolitică a legăturii hidrogen-cobalt [82] din complexul dihidrocobaloximă. Potențialul redox al complexului $Co(dmgH)_2$ egal cu $-0,95$ V îndreptățește stingerea reductivă pe care se bazează schema de reacție, întrucît cuplul redox $Ru(bip)_3^{3+}/(Ru(bip)_3^{*2+})$ are potențial numai de $-0,83$ V, deci stingerea nu putea fi oxidativă. Sistemul funcționează și mai activ în solvenți organici ca DMF, THF, CH_3CN, dioxan. Au fost analizați următorii factori care influențează volumul de H_2 care se degajă :

a) pH-ul aparent (realizat prin adaos de CH_3COOH) arată un maxim pentru hidrogenul produs, la pH 8,5—9 ;

b) CO_2 dizolvat determină creșterea de H_2 pînă la atingerea unui maxim, pentru ca la volume mari de CO_2 degajarea de H_2 să descrească ;

c) natura solventului, cu mențiunea că adaosul de H_2O poate duce la scăderea cantității de H_2 degajate ;

d) natura și proporția aminei terțiare, astfel TEAO și TIPAO sînt de circa 30 de ori mai active decît TEA ;

e) timpul de iradiere, cantitatea degajată de H_2 micșorîndu-se cu creșterea lui, datorită degradării pe parcurs atît a fotosensibilizatorului cît și a releului.

În toate sistemele investigate, al treilea component, donorul D, reprezintă în starea sa oxidată o specie capabilă să favorizeze desfășurarea unor reacții secundare nedorite. Întrucît așa cum se va arăta în paragraful IV.2.3, prezența lui nici nu va mai fi necesară cînd semicelula de produs H_2 se va cupla cu cea de produs O_2, s-au studiat și sisteme simplificate formate numai din doi componenți (implicînd sau nu donorul).

Astfel, Casalbore și Di Marco [83] s-au ocupat de sistemul cu doi componenți $Ru(bip)_3^{2+}$—Ti(III) în soluții acide fără catalizator propunînd următorul mecanism de reacție :

$$Ru(bip)_3^{2+} \xrightarrow{h\nu} Ru(bip)_3^{*2+}$$

$$Ru(bip)_3^{*2+} + Ti(III) \longrightarrow Ru(bip)_3^{3+} + Ti(II) \quad (IV-2,82)$$

$$Ti(II) + H^{+} \longrightarrow Ti(III) + 1/2\ H_2 \quad (IV-2,83)$$

$$Ru(III) + Ti(III) \longrightarrow Ru(II) + Ti(IV) \quad (IV-2,84)$$

Excitarea complexului în urma absorbției de lumină a fost confirmată prin experimentele de stingere oxidativă a fosforescenței emisă de acesta ; ea verifică o comportare de tip Stern-Volmer ($k_s = 7,15 \times 10^6 M^{-1}.s^{-1}$

comparabilă cu valoarea obținută din timpul de viață de fosforescență). Degajarea de H_2 a fost observată și analizată prin spectrometrie de masă, încît sistemul merită să mai fie investigat deoarece în actuala etapă el nu asigură o conversie de lumină în energie chimică reversibilă, probabil datorită reacției dintre $Ru(bip)_3^{*2+}$ cu solventul în mediu acid (HCl, 1N).

Un alt sistem îl oferă proflavina /EDTA sau TEAO/Cat.Pt [84]. În condiții optime de lucru, pH 5 — 6 pentru EDTA și pH 7 — 7,5 pentru TEAO, s-a dozat cromatografic hidrogenul degajat, dar într-o cantitate de trei ori mai mică decît în cazul în care exista și metilviologen în sistem. Reacțiile care au loc sînt (IV—2,58)—(IV—2,62), iar degajarea de H_2 provine din reacția :

$$2P^{\cdot -} + 2H_2O \xrightarrow{C_{red}} 2P + 2OH^- + H_2 \qquad (IV—2,85)$$

La adaos de metilviologen sînt suprimate reacțiile de formare alc fotoprodușilor ireversibili [85, 86] datorită rapidității cu care MV^{2+} reacționează cu radicalii $PH^{\cdot}$ sau $P^{\cdot -}$. Dacă se mărește de zece ori concentrația catalizatorului în absență de MV^{2+} crește de circa patru ori și randamentul în H_2 (concomitent cu suprimarea leucoprodusului), rămînînd totuș mult mai mic decît în prezența lui. Eficiența procesului (IV — 2,85) în care se formează H_2 este explicată prin valoarea potențialului redox al cuplului $P/P^{\cdot -}$ rezultat din reducerea monoelectronică a proflavinei, și anume —0,78 V la pH 7.

Un alt sistem format din doi componenți folosește drept fotosensibilizator complexul $Ru(bip)_3^{+2}$ iar ca donor de electron trietilamina, în prezență de PtO_2 drept catalizator redox [87]. Mai eficient însă se dovedește sistemul care folosește ca fotosensibilizator derivații fluoresceinei și trietlanolamina TEAO ca agent reducător, în prezență de Pt coloidală sau pudră de TiO_2 platinizată [88]. Mecanismul de reacție al acestui sistem este sugerat a fi următorul, de către autorii japonezi [89] care l-au studiat :

$$Fl \xrightarrow{h\nu} {}^1Fl^* \qquad (IV—2,86)$$

$${}^1Fl^* \xrightarrow{ISC} {}^3Fl^* \qquad (IV—2,87)$$

$${}^3Fl^* + Red \longrightarrow Fl^{\cdot -} + Red^{\cdot +} \qquad (IV—2,88)$$

$$Red^{\cdot +} \longrightarrow \text{descompunere} \qquad (IV—2,89)$$

$$Fl^{\cdot -} + H_2O \xrightarrow{C_{red}} Fl + OH^- + 1/2\ H_2 \qquad (IV—2,90)$$

Dintre toți derivații fluoresceinei, dibromfluoresceina a condus la cea mai mare viteză (inițială) de producere a hidrogenului și anume de 7,1 ml/h, indicînd un efect de atom greu asupra procesului de încrucișare de stări ISC (IV — 2,87). Numărul TO de 100 este însă susceptibil de îmbunătățire. Reacția este eficientă în soluții cu pH mare deoarece derivații fluoresceinei semireduse sînt stabili în soluții alcaline. Ei joacă rol și de fotosensibilizator și de releu de electron în același timp. Exemplificăm în tabelul IV—9 rezultatele obținute de la acest sistem, comparativ cu ale altor sisteme de două componente.

Tabelul IV—9

Comparație între caracteristicile sistemelor care generează H_2

Fotosensibilizator	λ_{max}, nm	Catalizator redox	pH	Viteza de producere H_2 (ml/h)	Agent reducător
Dibromfluoresceină	508	Pt—PVP	12,5	7,1	TEAO
Proflavină	445	Pt—PVP	7,0	2,4	TEAO
$Ru(bip)_3^{2+}$	452	Pt—TiO_2	5,0	0,1	EDTA

PVP = polivinilpirolidonă pentru stabilizarea Pt coloidale [90].

Sistemul cu dibromfluoresceină s-a dovedit a fi versatil, astfel că autorii japonezi [89] au construit și o celulă fotogalvanică : Pt, dibromfluoresceină, TEAO (lumină)/Pt (întuneric) cu un curent de scurt circuit ~40 $\mu A/cm^2$ și o tensiune în gol de 800 mV.

S-a încercat de asemenea un sistem din două componente folosind complecși de Cr(III) ca fotosensibilizator și EDTA ca agent reducător în prezență de Pt/PVA [91], obținîndu-se o eficiență cuantică comparabilă cu a sistemului conținînd dibromfluoresceină dar cu un număr TO foarte mic, ~ 4.

Din lucrările analizate în acest paragraf se desprinde ca o problemă crucială cuplarea proceselor fotoredox cu etapele catalitice care conduc la descompunerea apei, în cazul de față cu degajare de H_2 :

$$2R^- + 2H_2O \longrightarrow H_2 + 2OH^- + 2R$$

În soluții omogene, așa cum s-a atras atenția pe parcurs, acest proces este dificil deoarece trebuie să se treacă prin etapa de atomi de hidrogen a căror energie liberă este cu 2,1 V deasupra celei a hidrogenului molecular. La folosirea unui catalizator potrivit, este împiedicată formarea atomilor H, ceea ce reduce considerabil cerințele energetice pentru reacția de reducere a apei (fig. IV—14).

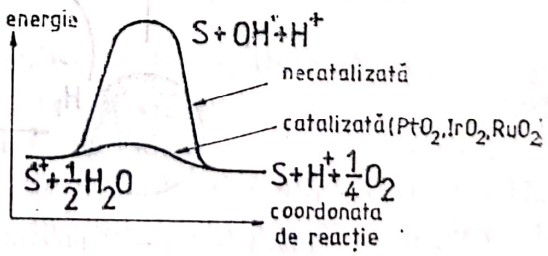


Fig. IV—14. — Căile de reacție a eliberării de H_2 din apă, induse de lumină.

Kiwi și Grätzel [92] precizează influența dimensiunii razei particulei de Pt, stabilizată cu alcool polivinilic asupra vitezei de evoluție a hidrogenului. Așa cum se vede în figura IV—15, scăderea dimensiunii particulei duce la o creștere spectaculoasă a vitezei de elibe-

rare a H_2, de 12 l/zi pentru 1 l de soluție. Scăderea concentrației în Pt chiar pentru cazul optim al dimensiunii de 100 Å, duce la scăderea sensibilă a randamentului de H_2, așa cum se vede în partea stingă jos din figură. Reducerea particulei de Pt pînă la 15 Å folosind metoda de preparare a lui Turkevich [93] a crescut de 100 de ori activitatea catalitică [94]. Un astfel de catalizator fin divizat prezintă avantajul de a păstra transparența soluției chiar la concentrații ridicate, ceea ce este esențial cînd se aplică tehnica fotolizei fulger cu laser.

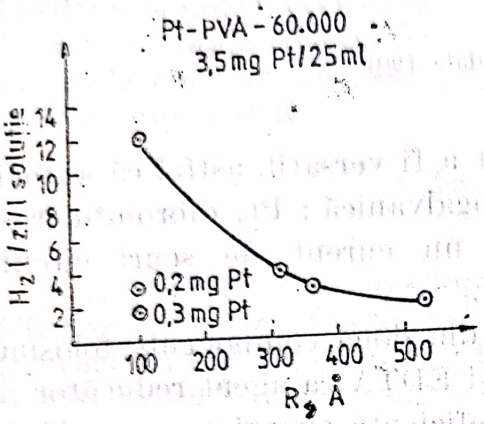


Fig. IV-15. — Corelarea randamentului de H_2 degajat, cu raza catalizatorului de Pt, pentru sistemul $Ru(bip)_3^{2+}$ (4×10^{-5} M), MV^{2+} (10^{-3} M), EDTA (3×10^{-2} M) la pH 5.

În figura IV—16 este redat de Grätzel [94] mecanismul de formare a moleculelor de H_2O la suprafața particulelor de Pt. Particula de Pt este polarizată catodic prin transferul de electron de la specia redusă de releu R^-. Cuplată cu acest proces este descărcarea ionilor H^+ cu formarea atomilor de H (adsorbiți pe suprafața particulei) din a căror combinare rezultă H_2. Un astfel de mecanism este susținut de faptul că viteza de dispariție a speciei R^- este mărită în soluții acide.

Trebuie menționat că deși prezența catalizatorului redox pare indispensabilă în sistemele care generează H_2 din apă, au existat încercări

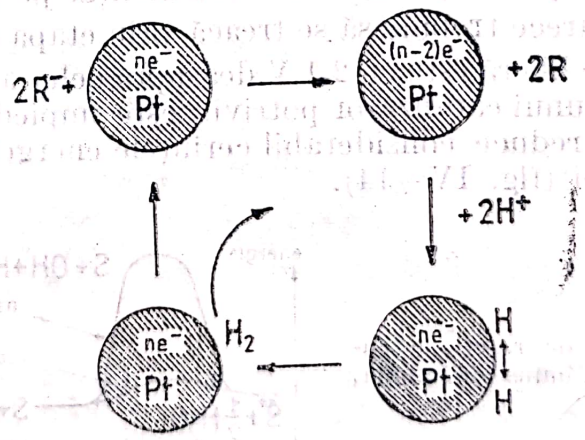


Fig. IV—16. — Reprezentarea schematică a mecanismului reducerii moleculei de H_2O, la suprafața particulei ultrafine de Pt.

ca aceea a lui Gray et al [95] care folosind un complex binuclear de Rh(I) în punte, au obținut formarea directă de H_2 la iradierea cu lumină din domeniul vizibil a unei astfel de soluții puternic acidulate.

IV. 2.2. Fotosisteme pentru generarea O_2 din apă

Pentru oxidarea apei prin iradiere cu lumină din domeniul vizibil trebuie găsit un sistem capabil să participe la procesul tetraelectronic (IV—1,3) favorabil din punct de vedere termodinamic. O posibilitate, inspirată de fotosinteză, este folosirea unor complecși polimetalici (de ex. criptați binucleari) care posedă mai multe stări de oxidare. Catalizatorul trebuie ales astfel încît să faciliteze reacția tetraelectronică (IV—1,3) chiar dacă fotosensibilizatorul este capabil de transferul unui singur electron. Schema de principiu este prezentată în figura IV—17. Fotosensibilizatorul excitat,

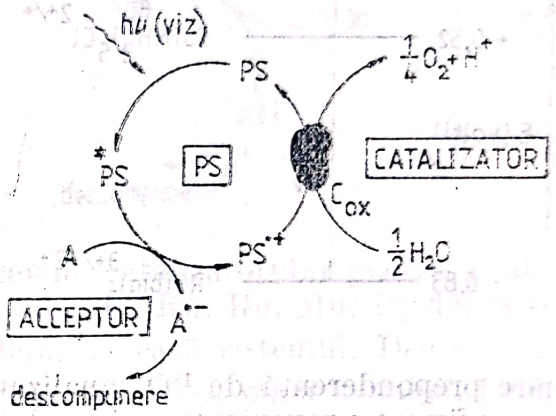


Fig. IV—17. — Schema generală pentru generare de O_2 din apă într-un sistem fotosensibilizator/acceptor/catalizator.

PS*, în urma absorbției de lumină $h\nu$, transferă un electron pe molecula acceptoare A printr-o stingere oxidativă a emisiei de luminescență. Apar astfel cele două specii $PS^{\cdot+}$ și $A^{\cdot-}$. Aceasta din urmă se descompune rapid ireversibil (întocmai ca donorul D de la reacția pentru generarea de H_2 din apă). Fotosensibilizatorul $PS^{\cdot+}$ trebuie să fie suficient de oxidant pentru ca să oxideze apa prin procesul (IV—1,3), ajutat de un catalizator potrivit :

$$4PS^{\cdot+} + H_2O \xrightarrow{C_{ox}} 4PS + 4H^+ + O_2 \qquad (IV—2,91)$$

Potențialele redox ale cuplurilor implicate în schema din figura IV—17 trebuie să îndeplinească următoarele inegalități :

$$O_2/H_2O(+0,82V) < PS^{\cdot+}/PS \quad \text{iar} \quad PS^{\cdot+}/PS^* < A/A^{\cdot-}$$

O serie de autori s-au preocupat de substanțele capabile să oxideze apa la diferite valori de pH. În acest scop a fost folosit complexul $Fe(bip)_3^{3+}$ [96,97] și complexul $Ru(bip)_3^{2+}$ [98]. A. W. Adamson [99] a semnalat demult că la iradierea complexului de Ru(II) în prezența unui complex de Co(III) are loc transferul de electron de la primul la al doilea complex. În figura IV—18 este prezentată scara potențialelor redox ale acestor compuși. Drept catalizator de oxidare, cel mai potrivit s-a dovedit pudra hidratată de RuO_2. El este desemnat mai corect ca RuO_x nestoechiometric, folosit cu succes ca material de anod la evoluția de O_2 în electroliza apei, datorită supratensiunii sale coborîte [100—103]. J. M. Lehn, J. P. Sau-

vage și R. Ziessel [104] au utilizat RuO_2 pentru reducerea termică accelerată a $Ru(bip)_3^{3+}$ de către H_2O cu degajare de O_2. În cele ce urmează ne vom referi la sistemul $Ru(bip)_3^{2+}/Co(NH_3)_5Cl^{2+}/RuO_x$ studiat și de alți autori [105]. Experimentarea acestui sistem și în $H_2^{18}O$ a condus la degajare preponderentă de $^{18}O_2$ analizat prin spectrometrie de masă, ceea ce a confirmat proveniența oxigenului din apă.

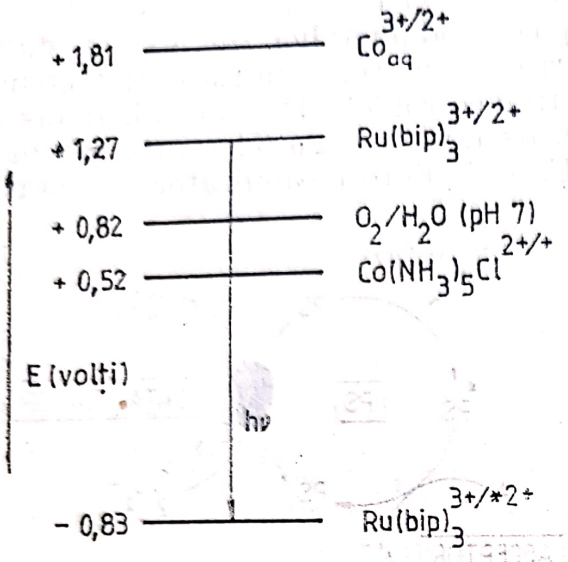


Fig. IV—18. — Potențialele redox ale complecșilor $Ru(bip)_3^{2+}$, $Co(NH_3)_5^{2+}$, $Co(aq)^{2+}$ și al apei, la pH 7.

Mecanismul de reacție redat de figura IV—17 particularizat pentru: PS = $Ru(bip)_3^{2+}$, A = $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$ și $C_{ox} = RuO_x$, decurge printr-o stingere oxidativă [104]:

$$Ru(bip)_3^{*2+} + Co(NH_3)_5Cl^{2+} \longrightarrow Ru(bip)_3^{3+} + Co(NH_3)_5Cl^{+} \quad (IV—2,92)$$

regenerarea termică prin oxidarea catalizată a apei:

$$Ru(bip)_3^{3+} + 1/2\ H_2O \xrightarrow{RuO_2} Ru(bip)_3^{2+} + H^+ + 1/4\ O_2 \quad (IV—2,93)$$

și o descompunere rapidă a complexului redus de Co, la cationul acvatat de Co (II):

$$Co(NH_3)_5Cl^{+} + 5H^{+} \longrightarrow Co(aq)^{2+} + 5NH_4^{+} + Cl^{-} \quad (IV—2,94)$$

În această schemă numai complexul de Ru(II) evoluează într-un ciclu catalitic, complexul de Co(III) și apa se consumă, așa cum se vede din figura IV—19. În reacția (IV—2, 92) complexul de Co(III) cu un potențial redox $E_0 = +0,52$ V poate fi redus de cuplul $Ru(bip)_3^{3+}/[Ru(bip)_3^{2+}]^*$ cu un $E_0 = -0,83$ V, la complexul $Co(NH_3)_5Cl^{+}$, rapid convertit la cationul hidratat de Co(II). Cum potențialul redox $Co^{3+}/Co^{2+} = +1,81$ V este mult mai pozitiv decît al cuplului $Ru(bip)_3^{3+}/Ru(bip)_3^{2+}$ ($E_o = +1,27$ V) transferul înapoi de electron de la Co_{aq}^{3+} la complexul $Ru(bip)_3^{3+}$ nu are loc. Autorii consideră că și alți complecși de Co(III), de ex. $Co(NH_3)_n(H_2O)_{6-n}$ [106, 107] și $Co(C_2O_4)_3^{3-}$ [108, 109], sînt potriviți

ca acceptori de electron. Fotosensibilizatorul $Ru(bip)_3^{2+}$ poate fi înlocuit de alți complecși metalici sau coloranți organici ca acridinele, ftalocianinele, porfirinele etc.

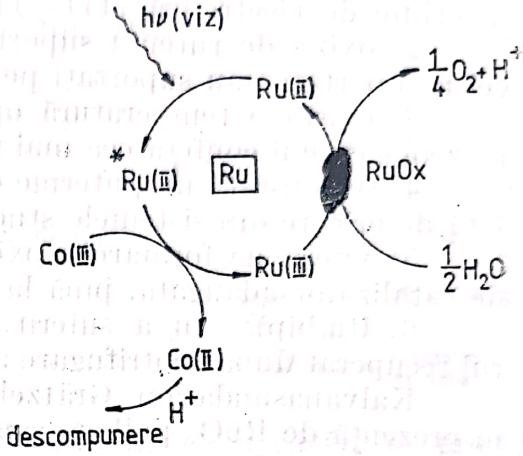


Fig. IV—19. — Generarea fotochimică de $^1O_2$ în sistemul $Ru(bip)_3^{2+}/Co(NH_3)_5^{2+}/RuO_x$

Un rol deosebit de important revine catalizatorului pentru oxidarea apei, de obicei sub formă de oxid metalic (Ru, Rh, Mn, Ir) depus pe alumină sau pudră de RuO_2, care eterogenizează sistemul. Deosebit de eficienți s-au dovedit zeoliții ca suport pentru acești oxizi metalici. Lehn, Sauvage și Ziessel [110] folosesc în acest scop zeolitul NAY (Molecular Sive Zeolite, Type Y, Sodium ion-Strem-14-896) preparat după un anumit procedeu termic și îl testează în sistemul $Ru(bip)_3^{2+}/Co(NH_3)_5Cl^{2+}$ la pH 4 realizat cu un tampon AcONa/AcOH. În tabelul IV—10 sînt prezentate rezultatele obținute, extrase din lucrarea citată.

Tabelul IV—10

Generarea de O_2 la iradierea sistemului $Ru(bip)_3^{2+}/Co(NH_3)_5Cl^{2+}$ cu lumină din vizibil

Catalizatorul	Temp. de prep. °C (timp încălzire în aer)	Încărcarea cu metal, % greutate.	Vol. O_2 produs, ml	Vit. prod. O_2, ml/h per mg Cat. și ml soluție	Vit. prod. O_2, ml O_2/h per mM metal
RuO_x/zeolit Y	130 (48 zile)	3,4	0,22	0,13	0,39
,,	210 (6 zile)	3,4	1,52	0,91	2,71
,,	275 (21 ore)	3,4	0,96	0,58	1,71
,,	615 (24 ore)	3,4	0,02	0,01	0,04
IrO_x/zeolit Y	200 (3 zile)	1,45	0,95	0,57	7,54
MnO_x/zeolit Y	130 (12 zile)	2,71	0,09	0,05	0,11
RuO_x (Rôhne-Pulenc)	—	61	0,96	2,9	0,48
RuO_x (forma solubilă α)	—	53	0,64	1,9	0,37
RuO_x/alumină γ	295 (3 zile)	3,4	0,02	0,01	0,04
RuO_x/silice	210 (22 ore)	3,4	0,20	0,12	0,36
$RuO_x + IrO_x$/zeolit Y	200 (9 zile)	Ru : 1,27 Ir : 1,25	1,95	1,17	6,15
$NiCo_2O_x$/zeolit Y	460 (4 zile)	Ni : 0,86 Co : 1,59	0,015	0,01	0,02
$RuO_x + IrO_x$/zeolit Y	200 (8 zile)	Ru : 3,5 Ir : 4,4	1,89	5,67	9,5
$RuO_x + IrO_x$/zeolit Y	300 (8 zile)	,,	0,11	0,33	0,58

Autorii menționați desprind următoarele idei:

1) cei mai eficienți oxizi metalici, suportați sau nesuportați pe zeolit s-au dovedit cei de iridiu și ruteniu, materiale caracterizate și de cele mai scăzute supratensiuni pentru dezvoltarea de O_2 cînd sînt folosite ca anozi în celule de electroliză [111—113];

2) oxizii de ruteniu suportați pe zeoliți Y sînt mai eficienți decît cei nesuportați, sau suportați pe alți suporti;

3) există o temperatură optimă pentru depunerea oxidului de Ru pe zeolit care îi conferă cea mai mare eficiență catalitică;

4) se constată un puternic efect de pH asupra cantității de O_2 degajată de oricare din sistemele studiate cu catalizatori suportați;

5) viteza de formare a oxigenului este proporțională cu cantitatea de catalizator adăugată, pînă la atingerea unei limite de saturare;

6) $Ru(bip)_3^{2+}$ nu a suferit nici o degradare chimică, iar catalizatorul recuperat după centrifugare a prezentat aceeași activitate ca la început.

Kalyanasundaram, Grätzel et al [114], folosind complexul $Fe(bip)_3^{3+}$ în prezență de RuO_2 pulbere sau coloidal, obțin O_2 direct, chiar în absența luminii, în conformitate cu reacția:

$$4Fe(bip)_3^{3+} + 2H_2O \xrightarrow{RuO_2} 4Fe(bip)_3^{2+} + 4H^+ + O_2 \qquad (IV—2,95)$$

De fapt reducerea complecșilor de Fe, Os și Ru trivalenți, avînd ca liganzi bipiridilul sau fenantrolina în soluții alcaline, fusese mai de mult studiată [115].

Pentru cazul concret al complexului $Fe(bip)_3^{3+}$ s-a admis ca o primă etapă adiția ionilor OH^- la complex [96, 98, 99, 116, 117], iar randamentul maxim în O_2 obținut la pH 13 corespundea unei conversii stoechiometrice de maxim 75%. Introducerea catalizatorului RuO_2 deplasează practic cu 6 unități mai jos valoarea pH-ului optim pentru degajarea de O_2, realizînd totodată o conversie cantitativă. Trebuie specificat că reacția (IV—2,95) este foarte rapidă, decurgînd practic concomitent cu dizolvarea complexului în apă. Așadar complexul $Fe(bip)_3^{3+}$ se anunță a fi un candidat viabil pentru producerea de oxigen în ju-

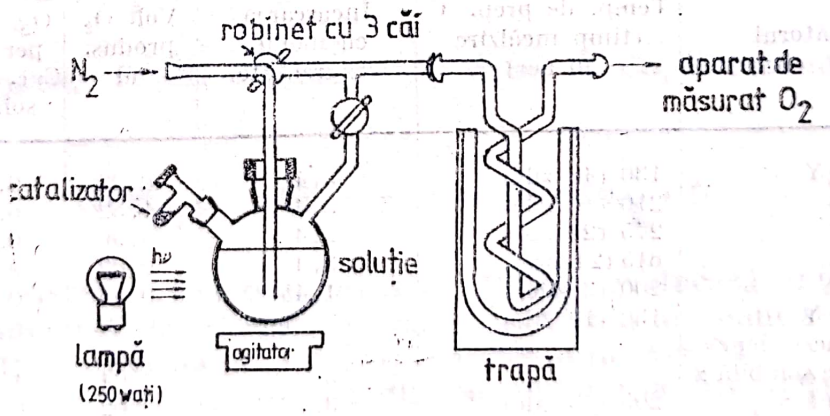


Fig. IV—20. — Schema dispozitivului folosit în semicelula pentru generarea termică sau fotoindusă a oxigenului.

mătatea de celulă de conversie fotochimică [114]. În figura IV—20 este prezentată semicelula pe care autorii au experimentat-o în acest scop. Această celulă poate servi și pentru cazul cînd se folosește $Ru(bip)_3^{3+}$

asociat cu acceptorul de electron, sub acțiunea luminii în prezența aceluiași catalizator.

Rolul catalizatorului în această semicelulă este desigur același ca și cel îndeplinit de catalizatorul de Pt la degajarea de H_2. El modifică calea de reacție evitînd formarea radicalului OH, așa cum se vede în figura IV—21.

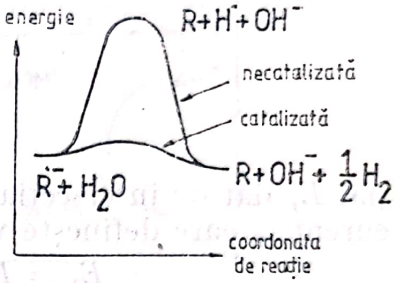


Fig. IV—21. — Căile de reacție pentru evoluția de O_2 din apă.

Avantajul catalizatorului RuO_2 constă în aceea că O_2 se produce cu un randament stoechiometric, în timp ce la utilizarea altor oxizi metalici, de ex. de cobalt sau nichel, randamentul în O_2 este mai mic decît cel stoechiometric [118]. Modul în care intervine RuO_2 în acest proces poate fi înțeles în baza unor concepte electrochimice, particulele de RuO_2 jucînd rolul unor microelectrozi. Cele două reacții cuplate ce decurg peste acești microelectrozi sînt reprezentate schematic în figura IV—22. Mai întîi

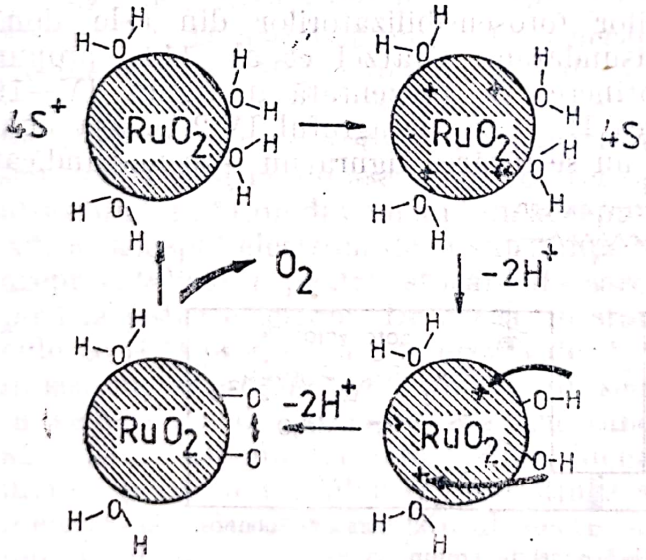


Fig. IV—22. — Mecanismul formării de O_2 pe particulele de RuO_2 hidratat [121]

sînt injectate în particule găuri pozitive de la sensibilizatorul oxidat Aceste găuri reprezintă probabil stări mai oxidate ale Ru. Au loc transferul de electron și disocierea de protoni de la moleculele de H_2O adsorbite pe suprafața particulei, conducînd la o stare intermediară cu radicalii OH legați, care în final eliberează O_2. În figura IV—23 sînt prezentate curbele curent-tensiune pentru cele două procese cu transfer de electron ce decurg pe particula de RuO_2. Ramura catodică reprezintă reducerea fotosensibilizatorului ($Ru(bip)_3^{3+}$ sau $Fe(bip)_3^{3+}$) iar ramura anodică oxidarea moleculei de H_2O. O descreștere în potențialul particulei duce la o creștere a vitezei trasferului de electron catodic, în timp ce reacția anodică este întîrziată. În condiții de staționaritate RuO_2 își asumă un poten-

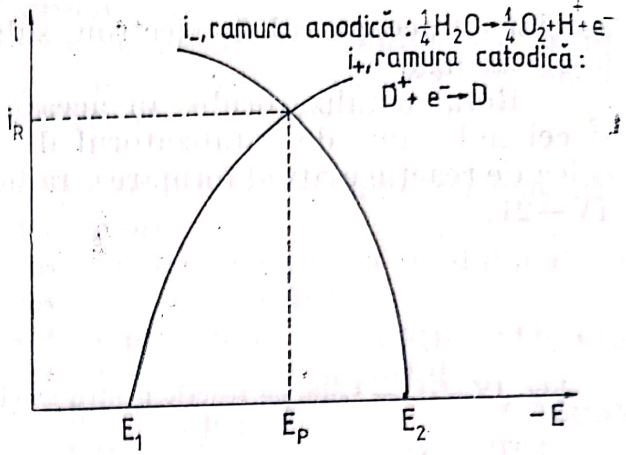


Fig. IV.—23. — Diagrama curent-tensiune pentru reacția de reducere a sensibilizatorului și de oxidare a apei, ce decurge pe particulele de RuO_2.

țial E_p dat de intersecția celor două curbe. La acest potențial va trece un curent i_R care definește viteza totală de reacție. În această figură :

$$E_1 = E^0 + 0{,}059 \log [D^+]/[D] \text{ iar}$$
$$E_2 = 1{,}23 - 0{,}059 \log (P_{O_2}^{1/4} \times [H^+])$$

IV.2.3. Celule de conversie fotochimică pentru generarea H_2 și O_2 din apă

Asocierea unei semicelule pentru generarea O_2 din apă, cu semicelula pentru generarea H_2, poate realiza în principiu obținerea separată a celor două gaze fără a mai fi necesară folosirea substanțelor sacrificabile care să asigure funcționarea ciclurilor fotosensibilizatorilor din cele două compartimente. Astfel Kalyanasundaram, Grätzel et al [114] propun asocierea semicelulei pentru obținerea O_2 prezentată în figura IV—19 cu o semicelulă pentru degajarea H_2 (vezi paragraful IV.2.1), așa cum indică figura IV—24. Pentru a nu se încărca figura nu s-au mai indicat

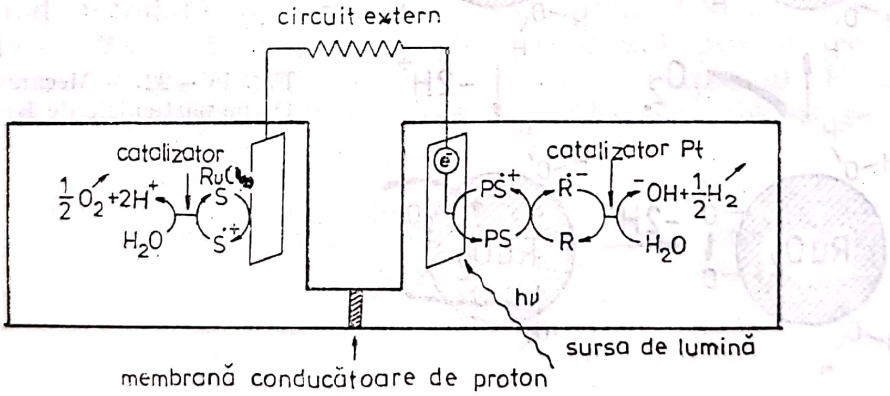


Fig. IV—24. — Dispozitivul celulei fotochimice pentru descompunerea apei cu lumină din vizibil.

stările excitate ale fotosensibilizatorilor din cele două compartimente. Conform schemei, în semicelula din dreapta este generat hidrogen prin procesul fotoredox de oxidare a fotosensibilizatorului PS la $PS^{\cdot +}$ transferînd un electron pe releul R ; acesta îl folosește la reducerea apei în prezența catalizatorului de platină, iar în semicelulă se concentrează ionii OH^-. Cuplarea semicelulelor decurge electrochimic, în sensul că se folosește cîte un electrod în fiecare compartiment. În semicelula din stînga substanța S furnizează printr-un circuit extern electronii necesari reducerii lui $PS^{\cdot +}$ la PS pentru a reintra în ciclu. În acest caz $S^{\cdot +}$ acceptă un electron de la molecula de H_2O, în prezența catalizatorului RuO_2, reintrînd ca S

din nou în ciclu; ca urmare, în compartimentul în care apa se oxidează, degajîndu-se O_2, soluţia se acidulează.

Acest tip de celulă de fotoconversie este diferită de cea propusă de Bolton [5b], pe care o prezentăm în figura IV—25. În celula prezentată, fiecare compartiment implică ciclurile fotosensibilizatorului şi releului, ambele decurgînd la iradiere în baza unor reacţii ce corespund ciclului C5 (vezi fig. IV—3). Astfel compartimentul din dreapta conţine soluţia

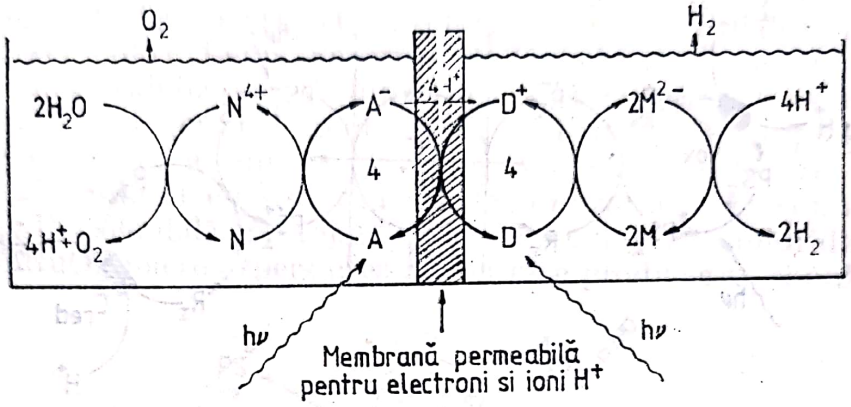


Fig. IV—25. — Schema de principiu a fotolizei sensibilizate a apei, bazată pe cuplarea în serie de două reacţii fotochimice.

apoasă a unui colorant ca fotosensibilizator care în starea excitată D* este un puternic donor, transferînd un electron pe molecula M considerată catalizator pentru stocare de sarcină. Ciclul se repetă apoi cu alt foton absorbit de D, astfel că molecula M acceptă în cele din urmă doi electroni trecînd în starea $M^{\cdot 2-}$ capabilă să reducă doi ioni H^+ la H_2, fără a mai fi necesară formarea în prealabil a atomilor H. Colorantul oxidat $D^{\cdot +}$ este regenerat primind electronul lipsă din compartimentul din stînga. Această semicelulă conţine de asemenea soluţia apoasă a unui alt colorant A care absorbind un foton devine un bun acceptor de electron în starea sa excitată A*. El acceptă electroni de la substanţa N, la rîndul ei considerată ca şi M drept catalizator pentru stocare de sarcină, capabil să accepte pe rînd pînă la patru electroni. De aceea, în starea $N^{\cdot 4+}$ poate oxida două molecule de H_2O producînd o moleculă de O_2. La fiecare patru electroni ciclaţi în sistem, se produc patru ioni H^+ în semicelula din stînga şi se consumă în semicelula din dreapta. Pentru funcţionarea întregii celule trebuie să existe o membrană care să facă joncţiunea între cele două compartimente, permiţînd ionilor H^+ din stînga să penetreze în dreapta. Aceeaşi membrană permite şi transferul electronilor de la $A^{\cdot -}$ la $D^{\cdot +}$, astfel încît ambii coloranţi se vor reîntoarce la stările iniţiale A respectiv D, fotoactive, dar nu permite trecerea celor două gaze. În celula lui Bolton rolul cel mai important revine speciilor M respectiv N din cele două compartimente.

Din compararea celor două tipuri de celule rezultă avantajul primei asupra acesteia din urmă căci în loc de 8 cuante sînt consumate numai patru pentru producerea unei molecule de O_2. Un astfel de proces poate fi însă realizat numai dacă degajarea de oxigen se produce cu o pierdere minimă de energie, de exemplu într-o soluţie de pH neutru aproape de potenţialul de echilibru de 0,82 V. Sub acest aspect Kalyanasundaram şi Grätzel consideră să sistemul investigat de ei în semicelula din figura IV—20 satisface acest deziderat.

O altă variantă a unei celule cu două compartimente separate de membrană, este cea prezentată de J. M. Lehn [119]. Fotoliza apei decurge printr-un proces bifotonic în cele două semicelule cuplate așa cum rezultă din figura IV—26. În compartimentul de reducere al apei funcționează sistemul $PS_I/R_I/C_{red}$ iar în cel de oxidare $PS_{II}/R_{II}/C_{ox}$. Membrana separatoare conține în constituția sa transportorul de electron.

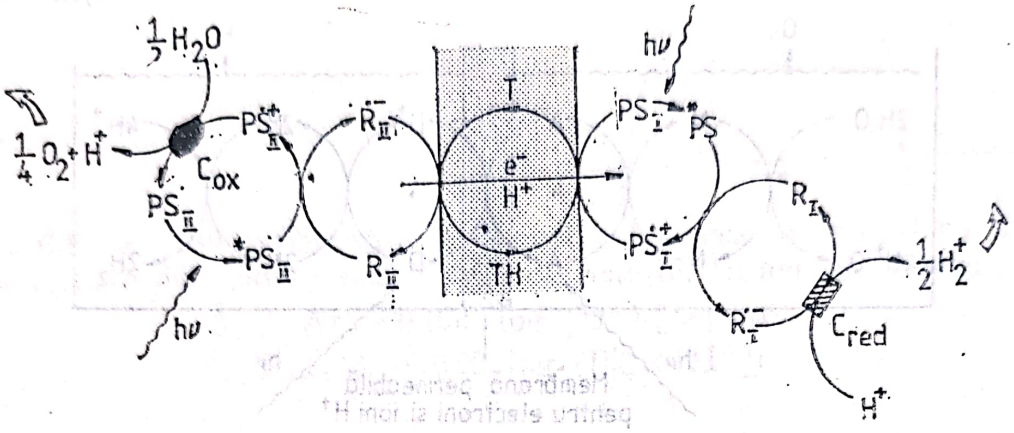


Fig. IV—26. — Reprezentarea unui sistem MSS în care are loc fotoliza bifotonică a apei.

Celulele de conversie fotochimică pentru disocierea apei descrise, necesită deci o membrană permeabilă pentru electron și proton care să separe cele două compartimente pentru producerea de H_2, respectiv de O_2. De aceea ele sînt cunoscute în literatura de specialitate sub denumirea de celule MSS (*membrane-separated system*). O astfel de celulă nu a fost pînă astăzi nicăieri în lume realizată deși pentru semicelule, în special cea de generat H_2 au apărut peste 1000 de publicații. În principiu astfel de celule nu au motive să nu funcționeze dar realizarea lor practică ridică multe probleme dintre care vom enumera pe cele mai importante:

a) Găsirea unor noi sisteme omogene fotosensibilizator/releu care să prezinte o stabilitate chimică crescută pentru a putea fi reciclate de un număr cît mai mare de ori. Pentru a căpăta și aplicabilitate practică, cei doi componenți trebuie să fie suficient de ieftini.

b) Catalizatorii redox din cele două compartimente reprezintă poate problema cheie a reușitei funcționării fotosistemelor utilizate. În compartimentul de generat H_2, pînă acum s-a folosit Pt coloidală obținută din K_2PtCl_4, iar în compartimentul oxigenului, o serie de oxizi metalici uneori suportați pe zeoliți, dintre care RuO_x se dovedise cel mai eficient. Astfel de catalizatori însă, pe de o parte nu se recuperează ușor din soluție, iar pe de altă parte favorizează producerea de gaz în întreg volumul de soluție iradiat. Această din urmă trăsătură este un dezavantaj pentru realizarea unui sistem practic căci interesul este ca hidrogenul să se degaje într-o anumită parte a semicelulei de unde să fie colectat.

c) Obținerea unei membrane adecvate, rezistentă mecanic, stabilă chimic, care să permită penetrarea electronului și protonului dintr-un compartiment în altul, deci care să conțină transportorii adecvați ai acestor specii, este o problemă delicată. De aceea realizarea membranei sau înlocuirea ei a reprezentat în paralel o preocupare asiduă a cercetărilor, dirijată spre soluțiile micelare, microemulsii, ansamble monostrat, vezicule etc.

Cea mai simplă soluție a reprezentat-o renunțarea la membrană lăsînd ca H_2 și O_2 să se dezvolte simultan într-un singur compartiment. În acest caz cei doi catalizatori redox din semicelule sînt folosiți eficient într-o singură fază apoasă, de aceea procedeul este cunoscut sub denumirea SCS (*single-cell system*). Sistemul devine foarte complex conținînd o fază lichidă constituită din soluția apoasă fotosensibilizator/releu, două faze solide sau coloidale provenind de la catalizatorii redox și faza gazoasă formată din produșii gazoși H_2 și O_2. Sînt de citat lucrările lui Kalyanasundaram și Grätzel [105], Lehn, Sauvage și Ziessel [121]. Aceștia din urmă folosesc ca fotosensibilizator $Ru(bip)_3^{3+}$, ca releu complexul corespunzător de Rh sau metilviologen, iar drept catalizatori redox, Pt respectiv RuO_x. Schema de principiu a funcționării unei celule SCS este prezentată în figura IV—27. Soluția cu sistemul fotosensibilizator/releu conține ambii catalizatori; Pt coloidală (protejată de un copolimer al anhidridei maleice cu stiren) și RuO_2 macrodispers ceea ce permite producerea simultană a

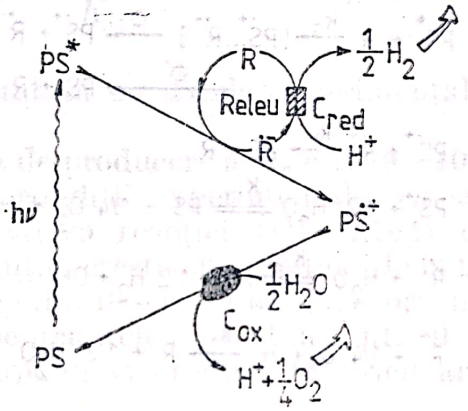


Fig. IV—27. — Reprezentarea sistemului cu celulă unică SCS, pentru scindarea fotochimică a apei.

hidrogenului și oxigenului molecular [120]. Succesul unui astfel de sistem depinde de agentul protector care s-a ales pentru solul de Pt. Copolimerul anhidridei maleice cu stiren este potrivit scopului, datorită hidrofobicității pe care o conferă. În urma iradierii cu lumină, fotosensibilizatorul transferînd electronul pe releu se oxidează la $Ru(bip)_3^{3+}$ puternic hidrofil, în timp ce releul redus $MV^{\cdot +}$ este relativ hidrofob, de aceea interacționează cu particulele de Pt generînd H_2 în celulă. În același timp $Ru(bip)_3^{3+}$ interacționează cu suprafața de RuO_2 hidrofil degajînd O_2 din apă. În acest sistem viteza de reacție a radicalului $MV^{\cdot +}$ cu particulele de Pt trebuie să fie suficient de mare pentru a competiționa procesul cu transfer de electron înapoi la $Ru(bip)_3^{3+}$ ca și reducerea sa cu oxigenul:

$$MV^{\cdot +} + O_2 \longrightarrow O_2^{-} + MV^{2+} \qquad (IV—2,96)$$

În sistemul studiat, autorii au găsit un randament cuantic foarte scăzut pentru scindarea apei ($1,5 \times 10^{-3}$). Numai calitatea catalizatorilor pot îmbunătăți rezultatele. Mulți cercetători își îndreaptă eforturile pentru realizarea unor catalizatori omogeni cum sînt criptații binucleari [38, 122—124], complecșii cationici polinucleari [121], clusteri cu metal [125] care s-au dovedit apți pentru schimbul a mai mulți electroni, așa cum este cazul la reacțiile de oxidare și reducere a apei.

Pe marginea ideii de a se realiza o unitate SCS pentru scindarea apei, P. Infelta [126] a elaborat o analiză cinetică simplificată care să ilustreze în mod cantitativ cum este afectată viteza de producere a hidrogenului, de diverşi parametri ca pH-ul soluţiei, concentraţiile dizolvaţilor, presiunea parţială a hidrogenului şi oxigenului, eficienţa catalizatorilor, intensitatea iradierii ca şi potenţialul redox al acceptorului. Sistemul tratat are ca PS complexul $Ru(bip)_3^{2+}$ iar ca releu acceptor, metilviologenul. Modelul cinetic pe care îl propune este reprezentat de următoarea schemă de reacţie:

$$PS \xrightarrow{h\nu} PS^* \qquad (IV-2,97)$$

$$PS^* \xrightarrow{k_f} PS \qquad (IV-2,98)$$

$$PS^* + O_2 \xrightarrow{k_{O_2}} PS + O_2 \qquad (IV-2,99)$$

$$PS^* + R \xrightarrow{k_q} [PS^{\cdot+}\ldots R^{\cdot-}] \xrightarrow{\Phi} PS^{\cdot+} + R^{\cdot-} \qquad (IV-2,100)$$

$$[PS^{\cdot+}\ldots R^{\cdot-}] \xrightarrow{\Phi'} PS + R \qquad (IV-2,100')$$

$$PS^{\cdot+} + R^{\cdot-} \xrightarrow{k_b} PS + R \qquad (IV-2,101)$$

$$PS^{\cdot+} + 1/2\ H_2O \xrightarrow{K_{10}} PS + 1/4\ O_2 + H^+ \qquad (IV-2,102)$$

$$R^{\cdot-} + H_2O \xrightarrow{K_{11}} R + 1/2\ H_2 + OH^- \qquad (IV-2,103)$$

$$R^{\cdot-} + 1/4\ O_2 + H^+ \xrightarrow{K_{12}} R + 1/2\ H_2O \qquad (IV-2,104)$$

Procesele (IV—2,97)—(IV—2,101) se referă la excitarea fotosensibilizatorului în urma absorbţiei de lumină, dezactivarea lui monomoleculară naturală, sau bimoleculară prin stingere cu O_2 sau cu releul R, ca şi reacţia cu transfer invers de electron.

Eficienţa catalizatorilor este reprezentată de valoarea vitezelor directe ale reacţiei (IV—2,102) şi (IV—2,103), dar echilibrul (IV—2,102) nu este atins niciodată în soluţie apoasă omogenă ci numai în prezenţa catalizatorului adecvat. Ultimul proces (IV—2,104) se presupune a decurge cu o viteză apropiată de cea controlată de difuzie. S-a notat cu Φ randamentul maxim pentru procesul cu transfer de electron. Din această schemă de reacţie rezultă ecuaţiile de viteză ale diferitelor specii din sistem. Astfel:

$$\frac{d[PS]}{dt} = -I[PS] + k_f[PS^*] + (1-\Phi)k_q[PS^*][R] + k_b[PS^{\cdot+}][R^{\cdot-}] + k_{10}[PS^{\cdot+}] - k_{-10}[PS][H^+][O_2]^{1/4} + k_{O_2}[O_2][PS^*] \qquad (IV-2,105)$$

$$\frac{d[PS^*]}{dt} = I[PS] - k_f[PS^*] - k_q[PS^*][R] - k_{o_2}[O_2][PS^*] \qquad (IV-2,106)$$

$$\frac{d[R^{\cdot-}]}{dt} = \Phi k_q[PS^*][R] - k_b[PS^{\cdot+}][R^{\cdot-}] - k_{11}[R^{\cdot-}] - k_{12}[O_2][R^{\cdot-}] + k_{-11}[R][H_2]^{1/2}[OH^-] \qquad (IV-2,107)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care prin I s-a notat intensitatea de iradiere. În acest model cinetic s-a considerat catalizatorul sub forma unor particule mici distribuite la întîmplare în soluție.

Sub iradiere continuă se atinge starea fotostaționară cînd toate concentrațiile trebuie să rămînă constante și ecuațiile de viteză devin egale cu zero. Aceasta înseamnă că hidrogenul și oxigenul trebuie să fie îndepărtați din sistem cu aceeași viteză cu care se produc, și că pe parcurs trebuie adăugată apă pentru a compensa disocierea ei. Vitezele de formare ale oxigenului și hidrogenului în acest caz sînt:

$$v_{O_2} = \frac{1}{4}\left(k_{10}[PS^{\cdot +}] - \frac{k_{10}}{K_{10}}[PS^{\cdot +}][H^+][O_2]^{1/4} - k_{12}[O_2][R^{\cdot -}]\right) \qquad (IV-2,108)$$

$$v_{H_2} = \frac{1}{2}\left(k_{11}[R^{\cdot -}] - \frac{k_{11}}{K_{11}}[R][OH^-][H_2]^{1/2}\right) \qquad (IV-2,109)$$

Analiza cinetică confruntată cu datele experimentale a condus la cîteva concluzii interesante.

1) Viteza maximă de producere a H_2 este 9×10^{-7} $M\cdot s^{-1}$ iar $(\Phi_{H_2})_{max} = 0{,}18\%$; în anumite condiții experimentale, ea se reduce la valoarea $1{,}5\times10^{-7}$ $M\cdot s^{-1}$ dacă viteza reacției (IV—2,104) crește de patru ori.

2) Dacă pH-ul soluției crește cu o unitate de la 2 la 3, viteza maximă de producere a hidrogenului descrește de două ori, necesitînd schimbarea concentrației optime pentru releul R. Dacă pH-ul crește la valoarea 4 sistemul nu mai este capabil să producă H_2 oricît ar crește de mult concentrația releului R.

3) Cînd catalizatorii sînt de bună calitate (realizînd viteze infinite pentru stabilirea echilibrelor (IV—2,102) și (IV—2,103), viteza maximă crește de 75 de ori.

4) O concentrație prea mare a releului folosit, deși aduce creșterea vitezei procesului de stingere prin transfer de electron (IV—2, 100), aceasta nu poate compensa deplasarea spre stînga a echilibrului (IV—2,103) și în sistem rezultă consumul de H_2 și de O_2.

5) Scăderea presiunii de lucru la 0,1 atm pentru O_2 duce la o viteză de producere a H_2 mărită, și anume 2×10^{-6} $M\cdot s^{-1}$, astfel că sistemele care lucrează la presiuni mici și în care produșii de reacție pot fi periodic pompați în exterior au o viabilitate mai lungă.

Randamentul cuantic optim Φ_{H_2} este de 7 % cînd se lucrează la presiunea totală de 1 atm, iar $k_{12} = 1\times10^7 M^{-1}\cdot s^{-1}$. Aceasta corespunde unei conversii de 14 % a fotonilor absorbiți. Dacă însă $k_{12}=1\times10^9 M^{-1}\cdot s^{-1}$, atunci Φ_{H_2} se micșorează considerabil pînă la 0,16 %. Această valoare poate fi de 10 ori mărită dacă presiunea totală de lucru se micșorează pînă la 0,1 atm. Dacă sensibilizatorul, asigură un randament maxim al transferului de electron, aproximativ 1, atunci s-ar atinge o valoare de 20 % pentru Φ_{H_2} ceea ce corespunde la o conversie de 40 % a fotonilor absorbiți.

6) Sistemul $Ru(bip)_3^{2+}/MV^{2+}$ rezultă a nu fi în stare să realizeze o scindare susținută a apei decît dacă presiunea de O_2 este extrem de coborîtă, datorită reacțiilor secundare nedorite. Este recomandabil ca în loc de metilviologen să fie folosit un alt acceptor de electron cu mai multă

Scanned with OKEN Scanner

reactivitate în prezența unui catalizator specific și cît mai puțin sensibil la oxigen. În ceea ce privește fotosensibilizatorul analizat $Ru(bip)_3^{2+}$ stabilitatea sa este crescută la valori mici de pH deoarece în aceste condiții timpul de viață natural se lungește și reducerea speciei $Ru(bip)_3^{3+}$ care apare în urma transferului de electron se face mai greu; bineînțeles trebuie stabilit care este comportarea lui în aceste condiții în prezența catalizatorului ales. Fiecare etapă a reacțiilor considerate trebuie optimizată.

7) Creșterea intensității de iradiere favorizează reacția de scindare a apei dar un rol important revine concentrării luminii naturale sau folosirii unei concentrații mai mari de fotosensibilizator, astfel ca energia să fie absorbită într-un volum cît mai mic de soluție. În aceeași ordine de idei și forma vasului de reacție supus iradierii trebuie gîndită înainte de confecționare.

Analiza cinetică întreprinsă de acești autori care au folosit un model mai simplificat decît cel real, arată cît de complexă este problema și că este necesar să se cerceteze încă mult pentru găsirea fotosensibilizatorului și acceptorului celui mai potrivit ca și a unor catalizatori selectivi de înaltă activitate.

Așa cum s-a menționat mai înainte, pînă astăzi nu a fost construit vreun dispozitiv MSS sau SCS a cărei funcționare să fie practic aplicabilă. Aceasta nu înseamnă că nu au existat preocupări și în această direcție deși sistemele fotochimice respective nu sînt încă cele mai adecvate scopului. Prof. André Braun [127] de la Institutul de Chimie Fizică al Școlii Politehnice Federale din Lausanne, în raportul de activitate pe anul 1983 descrie un prim reactor fotochimic pe care l-a construit. Cuplarea semicelulelor se realizează electrochimic (după principiul prezentat în fig. IV—24). Acest prim reactor fotochimic se prezintă ca un captor plat de ~ 0,6 m^2 și o grosime totală de 0,5 cm, împărțit în două compartimente de o membrană. În fiecare compartiment se găsește un electrod sub forma unei grile fine de aceeași suprafață cu captorul. Membrana și electrozii sînt stabilizați mecanic printr-un sistem de ghidaj, așa cum se vede din figura IV—28.

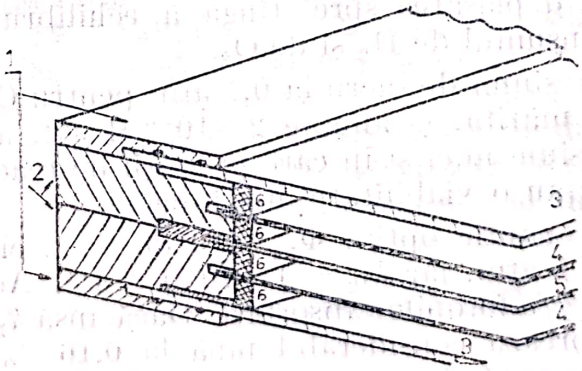


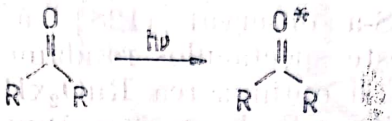
Fig. IV—28. — Schema unui reactor fotochimic: 1) plăcile de fixare; 2) cadrul reactorului; 3) geam; 4) electrozi; 5) membrane; 6) ghidaj.

Nu s-a putut încă face testarea unui sistem ciclic de fotoliză a apei, deoarece studiile fundamentale de pînă acum nu au permis încă să se pună la punct modul de a produce O_2 în cantitate stoechiometrică față de hidrogen. S-a putut totuși stabili eficacitatea sistemului din comparti-

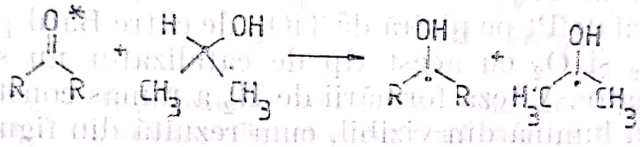
Scanned with OKEN Scanner

mentul de produs H_2 și anume reacția globală a condus la un randament cuantic de ~ 25 %.

În etapa actuală s-a trecut la testele pentru eficacitatea unui reactor cu două compartimente, în colaborare cu un grup de cercetare al Universității Carolina de Nord (S.U.A.). Sistemul fotochimic este constituit dintr-o cetonă aromatică care în stare excitată extrage un atom de hidrogen de la solvent, izopropanolul, cînd se produc doi radicali cetili, în conformitate cu reacțiile următoare :

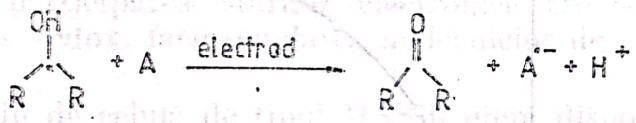


(IV—2,110)

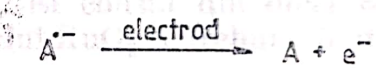


(IV—2,111)

Cei doi radicali sînt oxidați de releul A care transferă electronul acceptat electrodului :

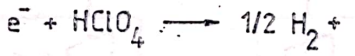


(IV—2,112)



(IV—2,113)

Potențialul dintre cei doi electrozi este suficient pentru a se produce hidrogen la suprafața celui de-al doilea electrod, imers într-o soluție de acid percloric :



(IV—2,114)

S-a elaborat deja un proiect pentru un alt reactor în care membrana și electrozii sînt plasați în afara zonei iradiate, ceea ce va permite studierea reacției lucrînd cu debite mult mai mari. Astfel de instalații, afirmă prof. Braun, vor permite determinarea geometriilor optime ale captorilor solari echipați cu reactoare fotochimice, ca și determinarea parametrilor care controlează alegerea reacțiilor fotochimice interesante din punct de vedere economic. Este sigur un început modest, dar este un prim început al tehnologiei fotochimice solare.

IV. 3. Sisteme eterogene

Sistemele în soluții omogene, cuplul fotosensibilizator-releu solubil în apă, tratate în paragraful precedent, suferă de cîteva neajunsuri și anume :

a) viteza proceselor cu transfer de electron ce au loc sub acțiunea luminii este limitată de viteza de difuzie a reactanților în soluție ; b) nu există barieră pentru a slăbi procesul termic cu transfer de electron înapoi, care degradează energia luminoasă în căldură ; c) reacțiile în soluții omo-

gene sînt în cele mai multe cazuri monoelectronice, în timp ce procesele redox implicate în scindarea apei sînt multielectronice.

Toate acestea au condus, așa cum s-a văzut, la un randament cuantic mic pentru scindarea apei. De aceea Grätzel [94] avansează ideea că sistemele omogene nu au perspective să fie aplicate ca atare într-un dispozitiv generator de combustibil. El consideră că acest neajuns poate fi însă depășit dacă se vor folosi sisteme de soluții microeterogene, de ex. micele, semiconductori coloidali etc., care pot capta energia luminoasă și converti rapid și eficient în echivalenți de oxidare și reducere.

Semiconductori. S-a observat [128] că utilizarea catalizatorilor redox bifuncționali crește spectaculos randamentul cuantic pentru scindarea apei. Prepararea și optimizarea RuO_2xH_2O obținut prin hidroliza $RuCl_3$ pe pulbere de TiO_2 este descrisă amănunțit de Porter et al [129], iar a fotodepunerii de Pt pe pudră de TiO_2, de către Bard [130, 131]. Viteza producerii de H_2 și O_2 cu acest tip de catalizator nu s-a micșorat nici la iradieri prelungite. Viteza formării de H_2 a rămas constantă circa 40 de ore de iradiere cu lumină din vizibil, cum rezultă din figura IV—29. Ran-

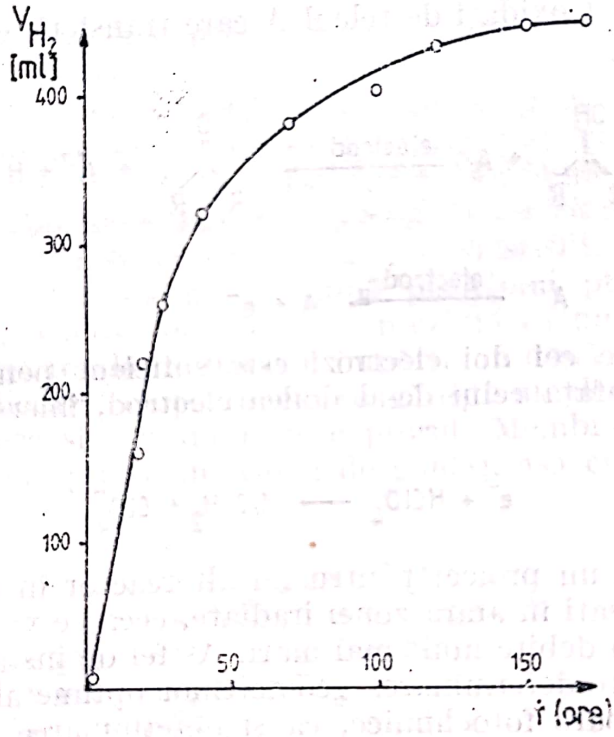


Fig. IV—29. — Viteza de generare a hidrogenului din H_2O indusă de lumină, într-un sistem cu catalizator bifuncțional: TiO_2/RuO_2; $\lambda = 400$ nm.

damentul cuantic pentru formarea de H_2 în acest interval a fost cu mult mai mare, 5×10^{-2}, iar oxigenul se produce în proporție stoechiometrică.

Din punctul de vedere al clasificării celulelor de conversie, aceasta se încadrează la tipul SCS. Grätzel [94] propune ca mecanism posibil de funcționare a celulei cu catalizatori bifuncționali pe cel prezentat în figura IV—30. Fotosensibilizatorul S din soluție, $(Ru(bip)_3^{2+})$, absoarbe lumină și transferă electronul excitat pe moleculă releu $R(MV^{2+})$. Acesta în forma sa redusă $R^{\cdot -}$ $(MV^{\cdot +})$ injectează un electron în banda de conducție a semiconductorului (TiO_2). El este canalizat către porțiunile cu depozit de Pt unde are loc reducerea ionilor de H^+ din apă, sub formă de H_2.

Scanned with OKEN Scanner

TiO_2 este un material foarte potrivit scopului întrucît banda sa de conducție este poziționată energetic aproape de potențialul standard H_2/H^+. Pe de altă parte RuO_2 „asistă" reîntoarcerea fotosensibilizatorului oxidat

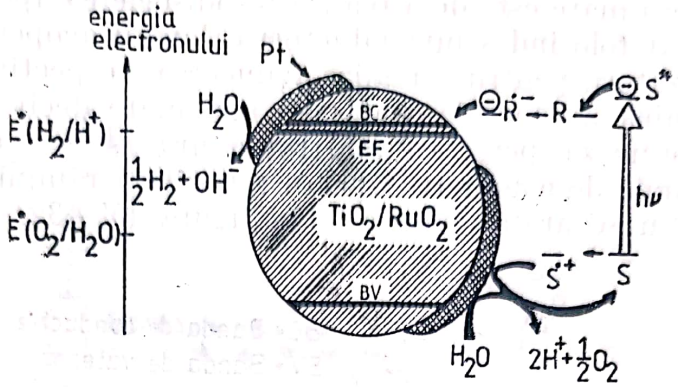


Fig. IV—30. — Reprezentarea schematică a formării simultane de H_2 și O_2 cu un catalizator bifuncțional bazat pe TiO_2.

$S^{\cdot +}$ la starea sa inițială S, concomitent cu formarea de O_2 din apă, în baza mecanismului prezentat în figura IV—22. Rezultă deci că adsorbția reactanților și participarea stărilor electronice ale semiconductorului TiO_2 în procesele redox, face scindarea moleculelor de apă mult mai eficientă.

Un exemplu de celulă de tipul MSS îl oferă dispozitivul prezentat în figura IV—31. El constă din două compartimente: cel anodic care conține apă și anodul RuO_2 ce trebuie ținut la întuneric; în compartimentul

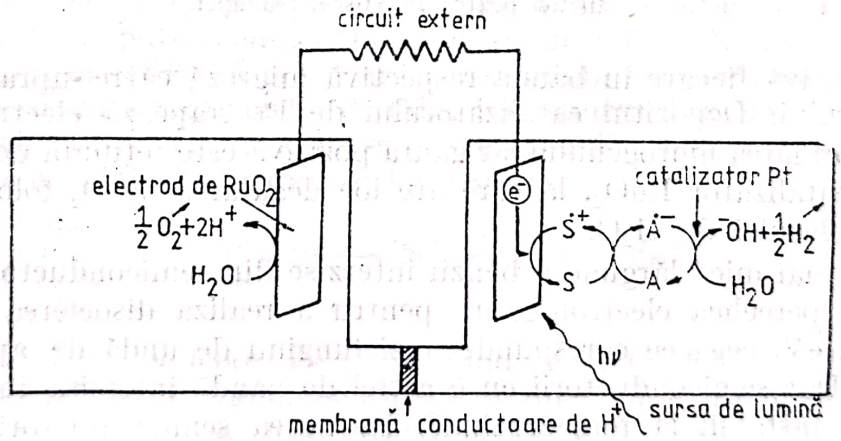


Fig. IV—31. — Schema dispozitivului pentru fotoliza ciclică a apei cu degajare separată de H_2 și O_2.

catodic expus la lumină se găsește soluția cu fotosensibilizatorul S și releul R, în care este imers un electrod din sită de Pt. Cuplarea celor două compartimente se face printr-un circuit extern și o membrană separatoare conducătoare de proton. În consecință, fotosensibilizatorul oxidat $S^{\cdot +}$ în urma transferului de electron pe releu, își procură electronul lipsă prin circuitul extern de la compartimentul anodic din reacția de oxidare a apei la electrodul de RuO_2. Releul în forma sa redusă $R^{\cdot -}$, din compartimentul catodic, reduce apa cu degajare de H_2 în prezența unui catalizator adecvat. Grätzel și colab. [94] au experimentat o astfel de celulă folosind

Scanned with OKEN Scanner

$Ru(bip)_3^{2+}$ ca fotosensibilizator și un peroxodisulfat ca acceptor de electron. Acesta din urmă a fost însă redus ireversibil la sulfat, în reacția fotochimică urmărită.

Tentația cea mare este de a realiza fotodisocierea apei într-un sistem și mai simplificat folosind semiconductori coloidali acoperiți cu unul sau chiar doi catalizatori, pentru a realiza reducerea, respectiv oxidarea apei. Iradiind cu lumină de energie egală sau mai mare decît lărgimea benzii interzise, se formează perechea electron/gaură (e^-/h^+) electronul fiind promovat în banda de conducție iar gaura pozitivă rămînînd în banda de valență, așa cum se arată schematic în figura IV—32. Electronul și

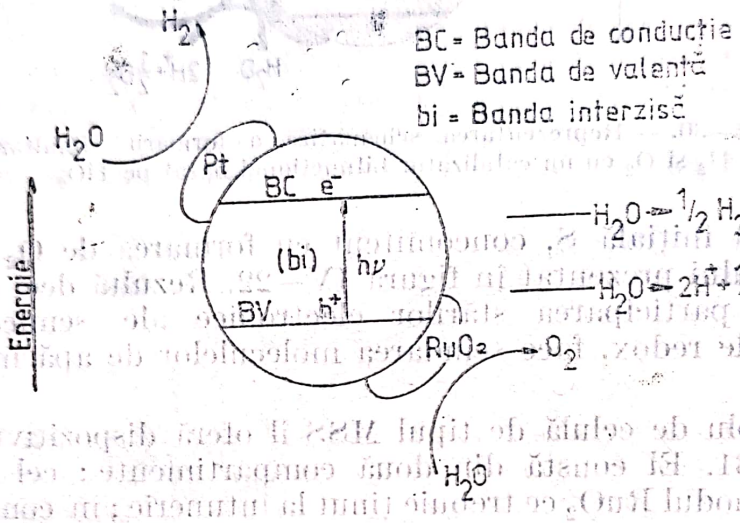


Fig. IV—32. — Schema de principiu a funcționării unui semiconductor pentru fotodisocierea apei.

gaura pozitivă fiecare în banda respectivă migrează către suprafața semiconductorului. Depozitul catalizatorului de Pt trapează electronul promovînd formarea hidrogenului iar gaura pozitivă este reținută de depozitul celuilalt catalizator RuO_2, la care are loc degajarea de O_2 folosind electronul moleculei de H_2O.

Cea mai mică lărgime a benzii interzise din semiconductor capabilă să separe perechea electron/gaură pentru a realiza disocierea apei este de ~ 2,2 eV, ceea ce corespunde unei lungimi de undă de aproximativ 500 nm. Dar semiconductorii cu o astfel de bandă interzisă îngustă sînt de obicei instabili la fotocoroziune. De aceea semiconductorii ca TiO_2 sau $SrTiO_3$ care au lărgimea benzii interzise de 3,0, respectiv 3,2 eV sînt stabili, dar necesită lumină din UV, deci neutili din punctul de vedere al folosirii eficiente a luminii solare.

Kalayanasundaram et al [132] au arătat că prin acoperirea suprafeței semiconductorului cu catalizatori de înaltă eficiență se obține stabilitatea lui la fotocoroziune. Astfel $Rh/SrTiO_3$ a condus [133] la 10 ml gaz ($H_2 + 1/2\ O_2$) cînd în 5,5 ml H_2O s-a iradiat timp de 64 ore o suspensie de material corespunzînd la $2{,}2 \times 10^{-8}$ moli de rodiu depozitat, catalizatorul conservîndu-și activitatea foarte bine. Natura depozitului metalic și mecanismul catalizei nu sînt încă cunoscute. El poate cataliza una din reacții sau ambele, pentru produs H_2 și O_2 astfel că evoluția a cel puțin

unuia dintre gaze să fie suficient de rapidă pentru a competiționa cu procesul de recombinare. Acest tip de fotoliză este prezentat în figura IV—33.

În actuala etapă se experimentează doparea de $Rh/SrTiO_3$ cu Cr sau Fe, cu rezultate pozitive.

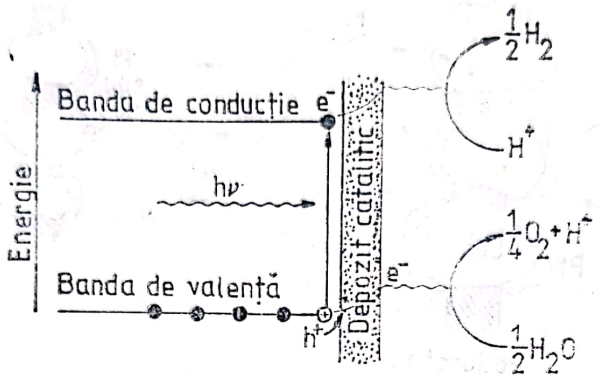


Fig. IV—33. — Reprezentarea simplificată a fotolizei apei pe un semiconductor acoperit cu un depozit metalic catalitic.

Un semiconductor promițător s-a dovedit a fi CdS care prezintă stabilitate la fotodescompunerea anodică dacă este acoperit cu cantități mici de RuO_2. CdS coloidal prezintă luminescență verde (atribuită vacanțelor de S) și luminescență roșie (provenită de la stările de suprafață). Dispariția luminescenței are loc în cîteva nanosecunde. Timpul de viață scurt al perechii electron/gaură sugerează că electronul din banda de conducție poate reduce numai speciile adsorbite pe suprafața particulei. Rezultatele unor experimente [134—137] au condus la ideea că deplasarea difuzională cerută de reacția cu acceptorii din soluție ar fi mult prea slabă pentru a putea competiționa cu anihilarea $e^-_{BC}h^+$. Reducerea metilviologenului la radicalul $MV^{\cdot +}$ are loc simultan cu excitarea cu un laser de nanosecundă a particulelor de CdS. Randamentul în $MV^{\cdot +}$ este sensibil redus dacă particulele de CdS se acoperă cu Pt. Acesta trapează e^-_{BC} pe suprafața acoperită pe care are loc reacția:

$$e^-_{BC} + Pt \longrightarrow Pt^- \xrightarrow{H_2O} 1/2\ H_2 + OH^- \qquad (IV-3,1)$$

în competiție cu reducerea de MV^{2+}. Cînd pe particulele coloidale de CdS se depozitează RuO_2, randamentul în produșii care provin de la reacția găurilor cu captori ca fenotiazina, crește foarte mult, întrucît RuO_2 acționează ca un catalizator care transferă găuri. Dacă particulele coloidale de CdS sînt acoperite și cu Pt și cu RuO_2 iradierea cu lumină din vizibil [138] produce H_2 și O_2. În condiții de fotostaționaritate un astfel de sistem a atins valoarea 0,2 % pentru randamentul cuantic al descompunerii apei.

Meissner, Memming și Kastening [139] preconizau chiar o utilizare a particulelor de CdS ($\sim$ 40 μ) pentru producerea membranelor monogranulare. O astfel de membrană constă dintr-o folie de poliuretan ce conține particule de CdS (fig. IV—34). Membrana este astfel preparată încît suprafața particulelor de CdS rămîne liberă de polimer. Pe una din fețe se depune Pt iar pe cealaltă RuO_2 pe suprafața particulelor de CdS, astfel încît cei doi catalizatori să nu fie în contact. Era de așteptat ca

la iradierea celor două fețe ale membranei să se degaje separat H_2 și O_2 în compartimente diferite, dar acest lucru nu s-a observat. Ei au testat această celulă cu EDTA în compartimentul anodic pe care l-au iradiat,

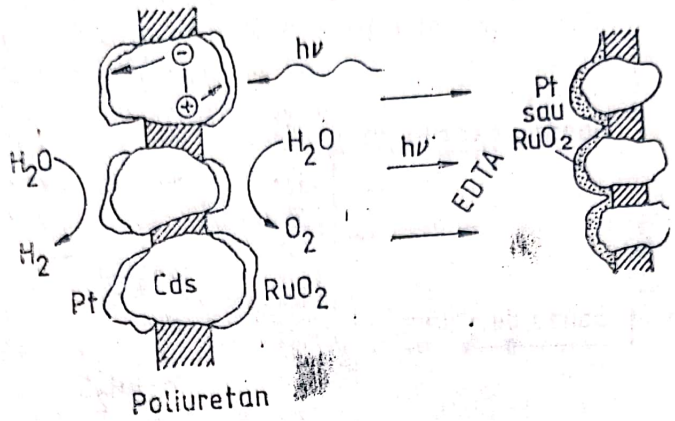


Fig. IV—34. — Structura membranei monogranulară a sulfurii de cadmiu [139].

detectînd H_2 în compartimentul catodic chiar dacă nu se depunea RuO_2 pe CdS. Pentru a realiza descompunerea fotolitică a apei într-o astfel de celulă monogranulară, autorii au depus ambii catalizatori pe particulele de CdS situate pe aceeași parte a membranei cînd, la iradierea ei s-a observat degajarea de H_2; evident degajarea nu avea loc dacă se iradia cealaltă parte a membranei.

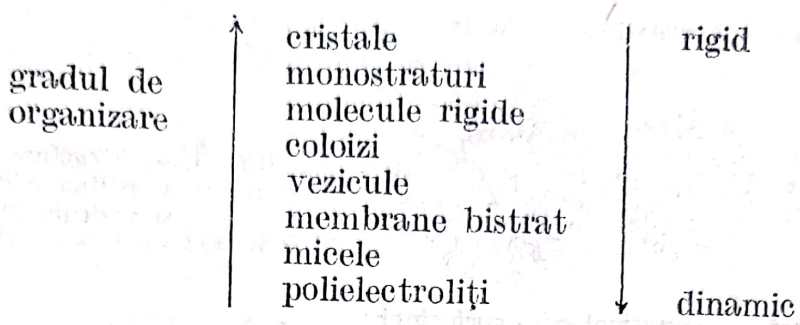
Această observație surprinzătoare a unui efect sinergetic al Pt și RuO_2 nu poate fi încă explicată la stadiul actual al cunoștințelor despre acțiunea catalitică în aceste sisteme. O serie de idei interesante care urmează să fie verificate sau nu, au fost avansate la discuțiile specialiștilor cu ocazia celei de a IV-a Conferințe Internaționale de Conversie Fotochimică și Stocare de Energie Solară de la Jerusalem în 1982, privind acțiunea catalizatorului de Pt și RuO_2 suportați pe particule de semiconductori, ale căror suspensii în soluții au fost iluminate. Merită să fie menționată teoria lui Heller a alierii hidrogenului cu metalele din grupa VIII și toate discuțiile suscitate cu specialiștii în domeniu [140—142].

Realizarea fotodisocierii apei cu ajutorul semiconductorilor ridică o serie de probleme legate pe de o parte de proprietățile semiconductorilor, pe de altă parte de comportarea lor la joncțiunea cu un electrolit. Acestea sînt însă și problemele de care trebuie să se țină seama la efectuarea fotoelectrolizei, subiect tratat în Capitolul VI. Dealtfel și fotoliza apei, realizată în prezența suspensiilor sau coloizilor semiconductori este considerată de unii autori ca o fotoelectroliză cu microelectrozi într-un sistem microeterogen.

O altă cale de a mări randamentul cuantic pentru descompunerea apei, de dată aceasta prin sistemul fotosensibilizator-releu, prevenind reacția termică de transport invers de electron și cuplînd sistemul cu etapele generatoare de combustibil ce implică speciile $S^{\cdot+}$, $R^{\cdot-}$ sau $S^{\cdot-}$, $R^{\cdot+}$, tot prin microeterogenizarea mediului, o reprezintă folosirea așa-numitelor ansamble moleculare organizate.

Extrăgînd dintr-o conferință plenară de la a IV-a Conferință Internațională de Conversie Fotochimică și Stocare de Energie Solară, Ierusalem, 1982, ținută de Dietmar Möbius, ansamblele de molecule organi-

zate pot fi aranjate cu grade de ordonare diferită, începînd cu cristalele, cele mai rigide și cu cel mai avansat grad de ordonare și terminînd cu polielectroliții dinamici și cu cea mai redusă organizare : Deci :



Nu toate aceste categorii ne interesează. Bunăoară cristalele sînt atît de rigide, încît practic nu permit desfășurarea semnificativă a unui proces cu transfer de electron.

Monostraturile au structuri rezonabil definite și există posibilitatea de a stivui un strat peste celălalt. Manipularea lor însă cere tehnici foarte delicate. Pe de altă parte este dificil să înțelegem cum pot electronii și găurile produse de transferul de electron fotochimic în astfel de sisteme, să fie cuplate în afara acestui *organizat*. Aceeași problemă ridică și moleculele rezultate din unirea unui donor cu un acceptor printr-o legătură rigidă.

Coloizii au avantajul că se pot prepara relativ ușor și sînt de cele mai multe ori foarte stabili. Ei sînt de obicei încărcați cu sarcini, astfel că la suprafața lor se manifestă un cîmp electric care ar ajuta la separarea de electroni și găuri produse în urma transferului (fotochimic primar) de electron. Ca dezavantaje menționăm suprafața nu prea bine definită și adsorbția impurităților pe suprafață care reduce eficacitatea sistemului coloidal.

Veziculele și membranele bistrate sînt de asemenea ușor de preparat și oferă avantajul deosebit de a putea separa două faze apoase. Dar ele ridică probleme de etanșeitate, structură dinamică și nu au stabilitate satisfăcătoare.

Polielectroliții constituie sistemele cele mai dinamice ceea ce le permite mari variații în structură, sarcină și compoziție. Cîmpul electric la suprafață nu este mare, componenții din sistem trebuie să fie atașați covalent la polimer dar din cauza marii lor flexibilități nu se cunosc suficient interacțiile dintre componenți și polielectrolit și practic nu există interfață.

Pentru tratarea micelelor vom rezerva un spațiu mai mare, fără a omite exemplificări experimentale pentru celelalte din „organizatele moleculare".

Micele. Micelele sînt ansambluri de surfactanți, care se formează spontan în soluție apoasă peste o anumită concentrație critică, cmc caracteristică fiecăruia. Ele au o structură aproximativ sferică de rază 15—30 Å, cu grupele terminale (capul) polare expuse la faza apoasă în timp ce coada hidrocarbonată este îndreptată către interior, prezentînd aspectul schițat în figura IV—35. Pentru edificare, în aceeași figură este schițată și organizarea microemulsiilor și a veziculelor. Datorită acestei organizări specifice, micela are un caracter microeterogen : un interior apolar hidrocarbonat care facilitează solubilizarea componenților hidrofobi, distinct de cel polar din faza apoasă. De aici derivă primul avantaj mare al micelei, acela de a permite

solubilizarea (în interiorul micelei) a unor fotosensibilizatori, relee etc., insolubili în H_2O.

De o importanţă deosebită pentru conversia energiei luminoase este faptul că micelele ionice formează în jurul lor un dublu strat electric aşa

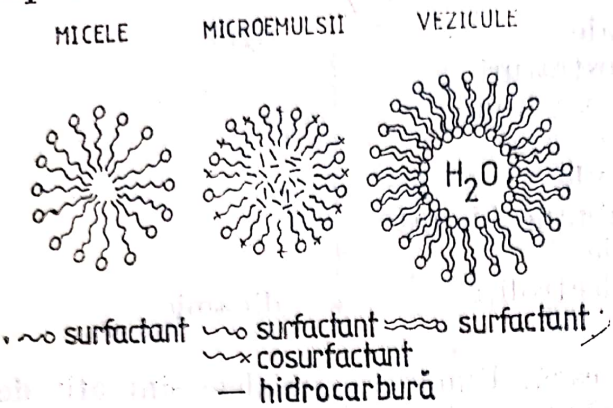


Fig. IV—35. — Structura unui ansamblu coloidal care constituie micele, microemulsii şi vezicule [94].

cum este indicat în figura IV—36. Datorită acestui strat dublu electric apar suprafeţe de potenţial care în mod obişnuit depăşesc valori de 150 mV [143, 144]. În figura IV—37 este prezenttă variaţia potenţialului de

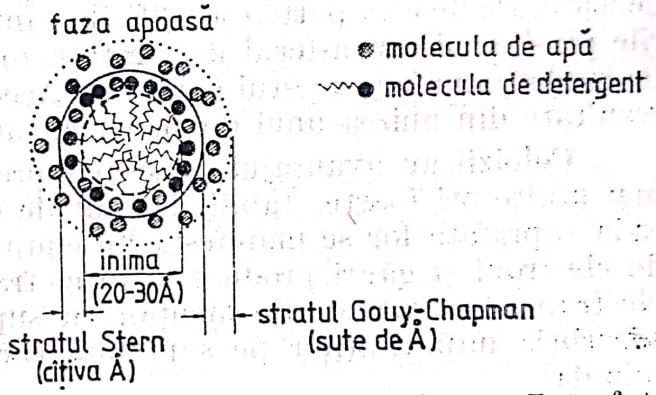


Fig. IV—36. — Reprezentarea simplificată a suprafeţei unei micele [94].

suprafaţă funcţie de distanţă, în apropierea unei micele sferice. Interfaţa lipid-apă, încărcată, constituie o barieră microscopică pentru prevenirea transferului termic înapoi de electron, aşa cum se va arăta mai departe.

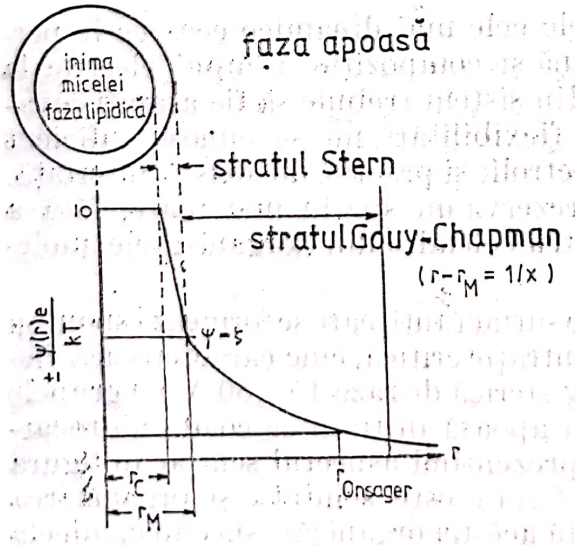


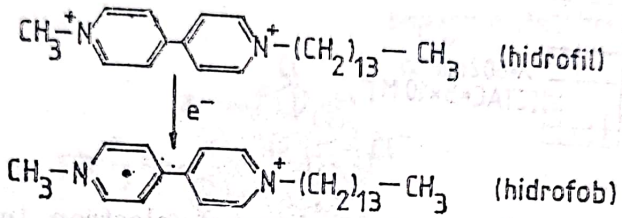
Fig. IV—37. — Variaţia potenţial-distanţă în apropierea unei micele sferice [94].

Vom arăta rolul pe care îl joacă prezenţa micelei în soluţia în care au loc procesele cu transfer de electron pentru operat scindarea fotochimică a apei, cu ajutorul sistemului fotosensibilizator-releu.

Un exemplu îl constituie situația în care ambii parteneri sînt solubili în apă, cum este cazul fotosensibilizatorului $ZnTMPyP^{4+}$ și releului $C_{14}MV^{2+}$ (N-tetradecil N'-metil viologen) folosit într-o soluție de CTAC (clorură de cetil trimetil amoniu) deci cu micele cationice. În urma procesului cu transfer de electron care are loc de la fotosensibilizator, porfirina în stare de triplet, la releu, printr-o stingere oxidativă :

$$^3ZnTMPyP^{*4+} + C_{14}MV^{2+} \longrightarrow ZnTMPyP^{5+} + C_{14}MV^{\cdot +} \qquad (IV-3,2)$$

apare releul în starea sa red usă $C_{14}MV^{\cdot +}$ cu proprietăți hidrofobe [145]



(IV—3,2')

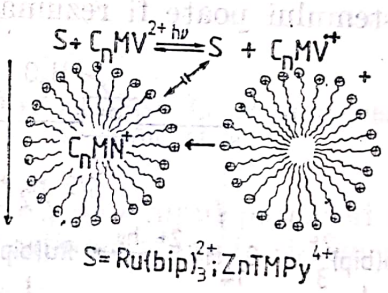


Fig. IV—38. — Principiul separării de sarcini cu o micelă cationică, la reducerea fotoindusă a unui derivat de viologen amfifilic [94].

În aceste condiții $C_{14}MV^{\cdot +}$ se solubilizează în agregatul micelar separîndu-se de porfirina oxidată $ZnTMPyP^{5+}$ care datorită sarcinilor sale pozitive este împiedicată să se aproprie de micela a cărei suprafață este tot pozitiv încărcată. Se apreciază că potențialul ζ al CTAC este de cel puțin +100 mV [143, 144], astfel că probabilitatea întîlnirii speciilor redox apărute în sistem în urma fototransferului de electron este mai mică de 2×10^{-9}. Acest rezultat explică efectul micelar de inhibiție al reacției inverse din (IV—3,2). Cinetica procesului cu transfer de electron a fost studiată de Grätzel et al prin tehnica fotolizei fulger cu laser care a demonstrat că prezența micelei întîrzie reacția inversă de cel puțin 1000 de ori. În figura IV—39 este urmărit, la $\lambda = 890$ nm, procesul (IV— 3,2) în raport cu porfirina excitată și la $\lambda = 602$ nm în raport cu $C_{14}MV^{\cdot +} + ZnTMPyP^{5+}$ din soluție, în absența și în prezența micelei. În timp ce în figura IV—39 b apare evident că după formarea speciilor redox în urma procesului fotochimic cu transfer de electron are loc imediat consumarea acestora prin transferul invers de electron (în absența micelei), în figura IV—39 c se vede că în prezență de CTAC acești produși rămîn în sistem, în același interval de timp urmărit. Este evident deci că micela induce un efect de separare de sarcini servind ca purtător pentru releul de electron în stare redusă.

Mai mult decît atît, Grätzel arată [145] că întrucît $C_{14}MV^{\cdot +}$ are proprietatea de a forma micele, aceasta simplifică foarte mult componența sistemului din soluție apoasă. Folosind $Ru(bip)_3^{2+}$ ca fotosensibilizator și $C_{14}MV^{2+}$ drept releu de electron, în urma transferului de electron de la

$^3Ru(bip)_3^{*2+}$ apare radicalul redus $C_{14}MV^{\cdot+}$. Acesta formează agregate mici, ca microsfere pozitive care resping complexul $Ru(bip)_3^{2+}$, întîrziind astfel reacţia inversă cu transfer de electron de circa 1000 de ori, fără a

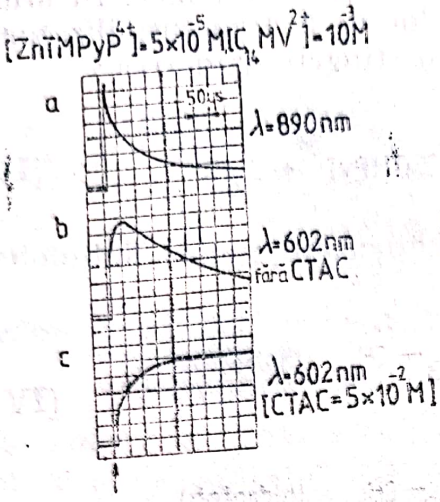
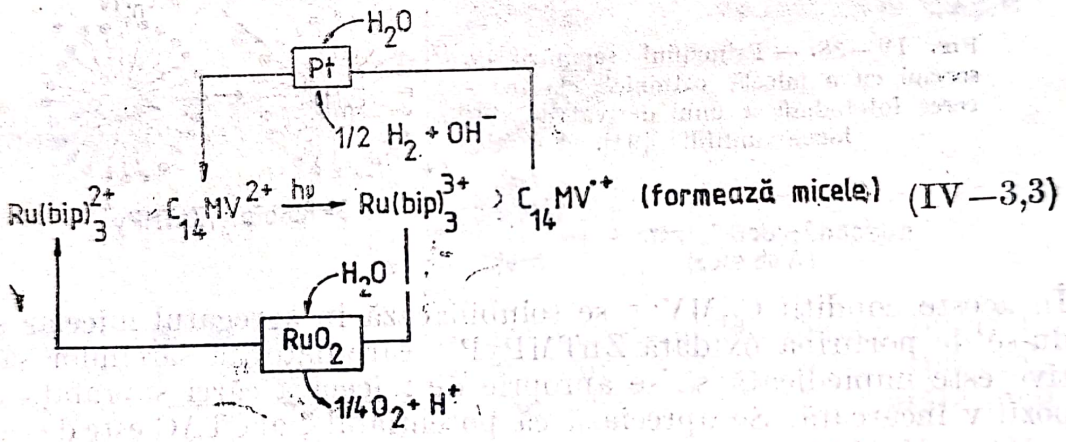


Fig. IV — 39. — Reducerea reieului $C_{14}MV^{2+}$ de către tripletul porfirinei $ZnTMPyP^{4+}$.

schimba sensibil procesul cu transfer direct de electron, încît schema funcţionării sistemului poate fi rezumată astfel:



Un alt exemplu îl constituie un caz în care unul dintre parteneri este hidrofob solubilizîndu-se în micelă de la început. Astfel este situaţia cuplului $ZnTPPS^{4-}$ fotosensibilizatorul, şi tetratiofulvena (TTF) donorul de electron care sub acţiunea luminii printr-o stingere reductivă, transferă electronul fotosensibilizatorului $ZnTPPS^{4-}$. În figura IV—40 este prezentată sugestiv această situaţie. $ZnTPPS^{4-}$ datorită sarcinilor negative este ţinut la suprafaţa micelei încărcată pozitiv, facilitînd transferul de electron de la TTF la porfirina excitată care este redusă la $ZnTPPS^{5-}$. În acelaşi timp molecula donorului în stare redusă $TTF^{\cdot+}$ cu sarcina pozitivă este destabilizată, în sensul că ajungînd spre suprafaţa micelei pozitivă este expulzată în faza apoasă. În schimb, fotosensibilizatorul redus $ZnTPPS^{5-}$ este mult mai stabil electrostatic rămînînd asociat cu suprafaţa pozitivă a agregatului micelar astfel că cei doi fotoprodusi rămîn separaţi. Reîntîlnirea lor prin difuzie este împiedicată de bariera ultrasubţire a stratului dublu al micelei.

Un caz interesant îl oferă reacţiile redox induse de lumină ale proflavinei în soluţie apoasă de laurilsulfat de sodiu (NaLS) [146] care prezintă diferenţe semnificative faţă de comportarea în apă. În primul rînd *pK*-urile echilibrelor acido-bazice în care este implicată proflavina exci-

tată, se deplasează către valori mai mari. În soluții acide de NaLS, proflavina excitată cedează un electron printr-un proces bifotonic în timp ce în apă el este monofotonic. Cationul radicalic PH^{2+} care se formează în urma acestui proces, este stabilizat în micelă probabil datorită faptului

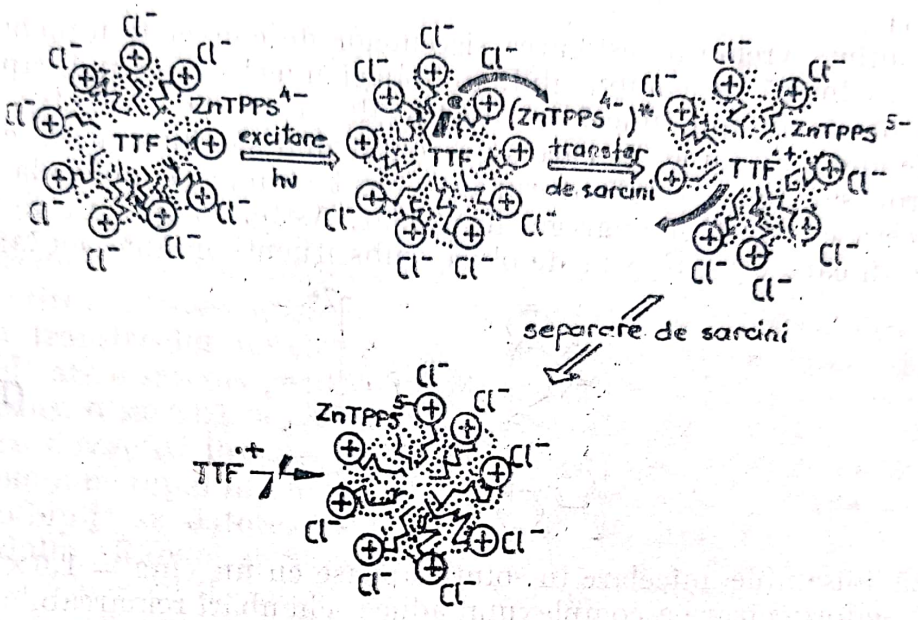


Fig. IV — 40 — Comportarea sistemului TTF/$ZnTPPS^{4-}$ în soluție micelară cationică, la iradierea cu lumină din vizibil [145d].

că revenirea electronului este împiedicată de cîmpul potențial repulsiv al micelei anionice folosită. Acest radical cationic apare în sistem numai prin reacția :

$$PH^{+} \xrightarrow{h\nu} {}^{1}(PH^{+})^{*} \longrightarrow PH^{\cdot 2+} + e \qquad (IV-3,4)$$

și nu și din anihilarea triplet-triplet cum se întîmplă în apă :

$$?^{3}(PH^{+})^{*} \longrightarrow PH^{\cdot 2+} + PH^{\cdot} \qquad (IV-3,5)$$

deoarece anihilarea *T-T* este redusă de interacțiile electrostatice repulsive.

În soluții alcaline de NaLS în schimb, radicalul $PH^{\cdot 2+}$ practic nu se mai poate observa prin experimentele de fotoliză fulger cu laser așa cum fusese cazul în soluții acide. Aceasta datorită faptului că acest radical care este implicat în echilibrul:

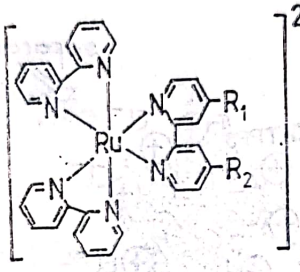
$$PH^{\cdot 2+} \rightleftharpoons PH^{\cdot +} + H^{+} \qquad (IV-3,6)$$

disociază ireversibil în prezența ionilor OH^{-}. La valori ridicate de pH în NaLS crește și viața moleculei excitată în stare de triplet.

Toate acestea sînt observații prețioase de care trebuie să se țină seama cînd se folosește proflavina cuplată cu un releu în soluții micelare pentru obținere de H_2. Urmînd această linie s-a studiat cuplul proflavină/$Co(bip)_3^{2+}$ folosind TEAO ca donor în trei tipuri de micele [147]: anio-

nică (NaLS), cationică (CDABC) și neionică (Tween 20) pentru a testa care dintre ele oferă cea mai bună eficiență pentru hidrogenul care se degajă la iradiere cu lumina din vizibil, comparativ cu soluția apoasă. O serie de lucrări apărute în literatura de specialitate oferă exemple de acest fel [148—154].

În ultima vreme investigarea sistemelor de conversie fotochimică și stocare sub formă de combustibil, în soluții micelare, se îndreaptă spre folosirea de ansambluri micelare funcționale [155, 156]. Acestea se deosebesc de micelele simple de care s-a discutat mai sus, prin aceea că releul de electron sau fotosensibilizatorul este legat chimic la molecula de surfactant ceea ce constituie agregatul micelar. Astfel complexul de Ru (II) amfifilic, în care R_1 și R_2 sînt de obicei substituenți organici cu lanț lung:



(IV—3,7)

formează ansamble micelare în soluții apoase cu un cmc $= 1{,}6 \times 10^{-4}$ M. Această selforganizare a complexului aduce schimbări remarcabile în comportarea lui fotoredox. Astfel metilfenotiazină (MPTH) printr-o stingere reductivă transferă un electron pe acest complex în stare excitată, în numai cîteva nanosecunde. Radicalul cationic $MPTH^{\cdot +}$ este expulzat în afara micelei în faza apoasă astfel că reacția cu transfer invers de electron este atenuată foarte mult din cauza suprafeței de potențial pozitive a micelelor și anume cam de 500 de ori mai încetă decît în soluțiile omogene.

Polielectroliți. Ei sînt constituiți dintr-un lanț polimeric la care sînt atașate grupe ionizabile. În jurul său, potențialul electrostatic ridicat influențează distribuția ionilor dizolvați în soluție. Tocmai acest potențial electrostatic este eterogenitatea pe care o introduce polielectrolitul într-un mediu omogen căci impune o anumită ordine moleculară. Această organizare moleculară este adecvată pentru concentrarea moleculelor de donor și acceptor (de la un proces fotoindus cu transfer de electron) cînd ambele au sarcini opuse polimerului. De aceea este de așteptat ca stingerea luminescenței unui donor de către un acceptor, la adaos de polielectrolit să crească, așa cum rezultă din figura IV—41, în care PS $= Ru(bip)_3^{2+}$, R $= Cu^{2+}$ iar polielectrolitul folosit, sulfatul de polivinil (PVS) [157]:

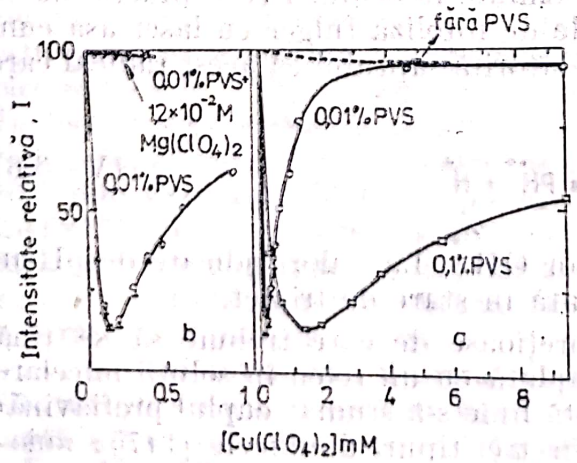


Fig. IV—41. — Efectul ionilor de Cu^{2+} asupra intensității de emisie a $Ru(bip)^{*2+}_3$ în prezență de PVS [148].

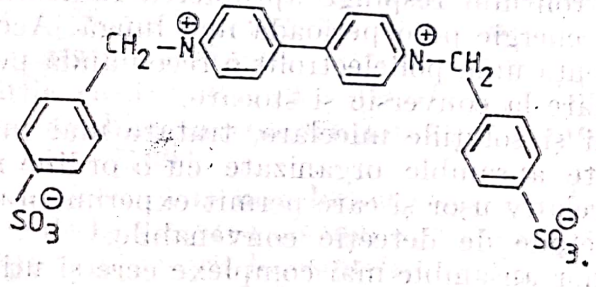
(○) $Ru(bip)^{2+}_3 = 2{,}78 \times 10^{-5}$M; (Δ) $Ru(bip)^{2+}_3 = 1{,}39 \times 10^{-5}$M;

(▼) $Ru(bip)^{2+}_3 = 2{,}78 \times 10^{-5}$M + $Mg(ClO_4)_2$ $1{,}2 \times 10^{-2}$M;

(■) $Ru(bip)^{2+}_3 = 2{,}78 \times 10^{-5}$M fără PVS.

La concentrații mici în Cu^{2+}, emisia de fluorescență a tripletului de Ru $(bip)_3^{2+}$ scade brusc pînă la o valoare minimă, datorită unui efect de concentrație al cîmpului negativ al polimerului care local apropie donorul și acceptorul ambii cu sarcini pozitive. Odată cu creșterea concentrației ionilor de Cu^{2+} se observă că stingerea este din ce în ce mai puțin eficientă, datorită faptului că deplasează ionul complex $Ru(bip)_2^{2+}$ din apropierea lanțului [158]. Minimul emisiei de fluorescență se observă că se deplasează către valori mai mari ale concentrației ionilor de Cu^{2+} dacă crește cantitatea de PVS (grupe sulfat disponibile). De asemenea tot din figura IV—41 rezultă că dacă se blochează toate grupele ionice ale polielectrolitului cu o sare inertă, de ex. $Mg(ClO_4)_2$, sistemul se comportă ca în absența polielectrolitului adică stingerea fluorescenței este foarte slabă.

Studiul stingerii fluorescenței cu $Co(III)(acac)_3$ pune în evidență, prin folosirea fotolizei fulger [159], posibilitatea de a separa produșii primari ai transferului de electron fotoindus. Aceasta datorită faptului că $Ru(bip)_3^{3+}$ are o sarcină pozitivă în plus față de complexul inițial iar acceptorul redus, o sarcină negativă. Mai mult decît atît, este de așteptat și o întîrziere a reacției inverse. În sistemul considerat însă, acceptorul redus se descompune rapid în Co^{2+} și acetilacetonă astfel că reformarea complexului $Ru(bip)_3^{2+}$ se datorește transferului de electron de la forma enolică a ligandului. Rabani și Sasson [160] reușesc să pună pentru prima oară în evidență efectul de întîrziere al polielectrolitului asupra reacției inverse cu regenerarea reactanților în stările lor fundamentale. În acest scop au studiat sistemul $Ru(bip)_3^{2+}$/BSV, în care BSV = dibenzilsulfonatul de viologen, în prezență de PVS [160]:



(IV—3,8)

În tabelul IV—11 sînt prezentate rezultatele obținute la studiul acestei reacții.

Tabelul IV—11

Constantele de stingere în soluții omogene și în prezență de PVS

k_s	Sol. omogenă	PVS, 4×10^{-3} M
$k_s \times 10^{-9}$, $M^{-1} \cdot s^{-1}$	$1,4 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,5$
rand. cuantic ce limitează transferul de electron	$0,10 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,03$
$k_i \times 10^{-9}$, $M^{-1} \cdot s^{-1}$	21	$2,3 \pm 0,3$

$[Ru(bip)_3^{2+}] = 3,75 \times 10^{-5}$ M; [BSV] $= 3,0 \times 10^{-4}$ M; pH = 4.

Aceste rezultate, confirmă o stingere (k_s) de 4—5 ori mai eficientă și o reacție inversă (k_i) de circa 10 ori mai înceată decît în soluții omogene. Și în acest caz s-a observat că stingerea cea mai puternică se obține la concentrații mici în PVS deși ne-am fi așteptat ca distribuția unei molecule neutre cum este BSV, să nu fie influențată de prezența polielectrolitului. Deoarece BSV posedă un moment de dipol mare, distribuția cu distanța față de polielectrolit este descrisă de ecuația Poisson-Boltzmann [161] și este prezentată în figura IV—42.

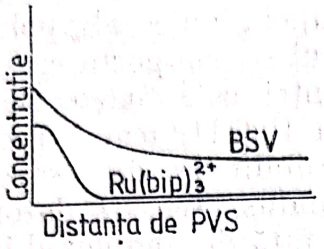


Fig. IV—42. — Distribuția ionilor cu distanța față de PVS.

Așadar moleculele dipolare, ca și ionii de sarcină opusă polielectrolitului, pot fi concentrate în cîmpul acestuia de unde rezultă posibilitatea accelerării reacției transferului de electron, deci de stingere a emisiei. Reacția inversă:

$$Ru(bip)_3^{3+} + BSV^{\cdot -} \xrightarrow{k_i} Ru(bip)_3^{2+} + BSV \qquad (IV—3,9)$$

este cu un ordin de mărime micșorată la adaos de PVS(4×10^{-3} M). Aceasta pentru că este o reacție între doi reactanți cu sarcini opuse, iar cîmpul negativ al polielectrolitului respinge apropierea radicalului $BSV^{\cdot -}$, permițînd stocarea de energie pe o perioadă mai lungă. Aceste caracteristici ale reacției în prezența unui polielectrolit o recomandă pentru aplicarea ei cu eficiență mai mare la conversie și stocare.

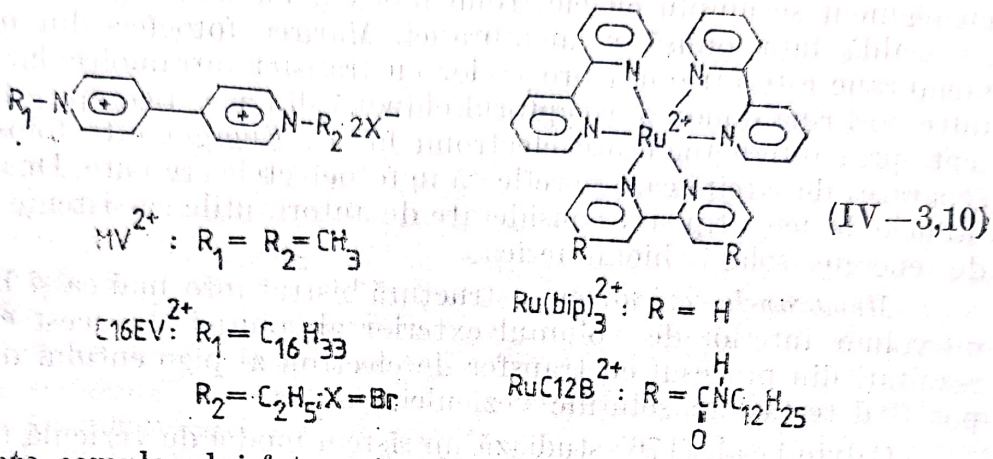
Polielectroliții și soluțiile micelare, tratate mai înainte, reprezintă cum s-a văzut niște ansamble organizate cu o ordine moleculară mică, ce se pot prepara relativ ușor și care permit experimentatorului studierea sistemului prin metode de detecție convenabile.

Realizarea unor ansamble mai complexe cere și utilizarea unor tehnici mult mai elaborate. În această categorie intră *membranele lipidice bistrat*, *BLM* (bilayer lipid membranes) și *veziculele*, structuri artificiale realizate în ideea de a imita cît mai îndeaproape sistemele biologice, adică să separe două faze apoase, similar cu ceea ce se întîmplă în membranele naturale [162]. Acestea pot fi obținute prin diverse metode [163, 164]. Moleculele de fotosensibilizator fie sînt adsorbite la interfețele din soluție, fie sînt încorporate în partea hidrofobă a membranei. Unele membrane asimetrice, la care interfețele hidrofilice erau diferite (datorită compoziției diferite a celor două soluții) au pus în evidență o fototensiune atunci cînd BLM era expusă la lumină [165]. Această comportare este o dovadă că electronul excitat al fotosensibilizatorului este transferat la interfață către acceptorul din faza apoasă alăturată. Folosindu-se molecule bine alese ca purtător de sarcină s-a putut observa transferul de electron prin BLM, analizînd fotorăspunsul unei membrane cu porfirină ca fotosensibilizator [166].

O membrană bistrat realizează (dealtfel ca și o micelă dar într-o măsură mai mare), datorită stratului dublu electric, separarea de sarcini a perechii de ioni ce apare în urma fotoprocesului cu transfer de electron.

Scanned with OKEN Scanner

Dar cu membrana bistrat se mai poate realiza (tot într-o măsură mai mare decît la micelă) separarea de sarcină cu ajutorul transportului de electron în ansamblul molecular folosit [167]. Astfel a fost studiat [168] un derivat amfipatic al complexului $Ru(bip)^{2+}$ notat $RuC12B^{2+}$, împreună cu moleculele amfipatice de viologen ($Cl6EV^{2+}$) pe membrane bistrat 2C12NB iradiate cu lumină (2C12NB poartă două grupe dodecil și oferă membrane moleculare bistrat în soluții apoase):



(IV—3,10)

Luminescența complexului fotoexcitat $RuC12B^{2+}$ era stinsă de moleculele de $C16EV^{2+}$ care se reduceau la $Cl6EV^{\cdot +}$ funcție de raportul dintre $C16EV^{2+}$ și concentrația ionilor autoasamblați de 2C12NB. Pentru valori ale acestui raport peste 0,2, rezultatele obținute sînt net superioare celor de la efectuarea unor experimente similare în soluții micelare de CTAC. Studiile de spectroscopie RES a ionului redus $Cl6EV^{\cdot +}$ au relevat că electronul fotoeliberat este delocalizat peste suprafața membranei bistrat pentru rapoarte $[C16EV^{2+}]/[2C12NB] > 0,2$. Se poate deci conchide că migrarea electronului la suprafața membranei bistrat mărește separarea de sarcini fotoinduse. Migrările electronului în sistemele de modele biomembranice sînt de asemenea capabile să competiționeze cu transferul de electron invers, intramolecular [169].

Pornind de la ideea că în membrana tilacoidă eficiența transferului de electron provine de la așezarea cît mai apropiată a donorului de electron față de acceptor în centrii fotosintetici [170], Tien et al. au folosit substanțe sintetizate, ca porfirină-chinone și porfirină-caroten legate covalent [171—173] pe care le-au încorporat în BLM după o tehnică proprie [174]. Tensiunea fotoelectromotoare pe care o obțin la iradiere este de circa trei ori mai mare decît la un BLM ce conține clorofilă. În figura IV—43 este schematizată funcționarea unei astfel de membrane. Sarcinile generate la iradierea cu lumină, se deplasează în membrană în direc-

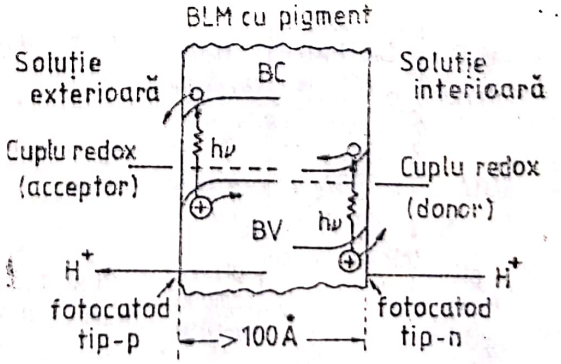


Fig. IV—43. — Membrana lipidică bistrat (BLM) cu pigment.

ția cîmpului electric și sînt colectate pe fețele opuse de BLM, așa cum este indicat în figură. Funcționarea ei este asemuită cu aceea a unei bariere Schottky [175] (vezi cap. VI.) Cele mai bune rezultate s-au obținut cu membrane BLM dopate cu PQ—3 (porfirină-chinonă care acționează ca un semiconductor organic). Molecula de pigment excitată în această membrană de tip *p*, în cea mai joasă stare de singlet, trece în triplet de unde își transferă electronii către acceptorii din soluție. Găurile apărute în BLM cu pigment se umplu cu electronii moleculelor donor prezente în soluția ce scaldă fața opusă a membranei. Mărirea fotoefectului în astfel de membrane este atribuită proceselor cu transfer intramolecular de energie între porfirina donor și acceptorul chinonă din acești compuși legați covalent, prin interacția dinte electronii lor π. Energia este folosită pentru separarea de sarcini care se reflectă în fotoefectele crescute. De aceea membranele de acest tip sînt considerate de autori, utile ca sisteme transducer de energie solară biomimetică.

Membranele vezicule cu o structură bistrat întocmai ca și BLM separă un volum interior de volumul exterior al soluției. În acest caz produșii rezultați din procesul cu transfer de electron al pigmentului din veziculă pot fi detectați în soluțiile veziculei.

Calvin et al. [176] studiază un sistem model de veziculă fosfolipidică (PC) în ai cărui pereți este dizolvat un derivat cu lanț lung al complexului Ru (bip)$_3^{2+}$; în interiorul veziculei este o soluție apoasă ce conține ca donor ultim de electron $EDTA^{3-}$, iar în faza apoasă exterioară, un viologen ca acceptor ultim de electron. Pereții veziculei sînt practic impermeabili pentru $EDTA^{3-}$ și MV^{2+}. Dependența randamentului cuantic de concentrația complexului de Ru^{2+} din pereții veziculei sugerează un mecanism cu schimb de electron între complecșii de Ru^{2+} și Ru^{3+} din pereții monostrat ai veziculei. În general însă vitezele proceselor cu transfer de electron prin interfața veziculelor nu sînt suficient de rapide pentru scopuri practice. Acest neajuns, arată un grup de cercetători japonezi [177], poate fi depășit dacă în pereții veziculei se încorporează și un mediator de electron potrivit, care cuplează totodată reacțiile fotoredox de la interfața interioară și exterioară a veziculei. Ca mediatori de electron au servit aloxazinele și naftochinonele. Ca fotosensibilizator s-a folosit un derivat amfipatic al complexului porfinatozinc ($ZnC_{12}TPyP$) sau colorantul acriflavina (AF) încorporați în peretele veziculei DPPC preparată prin ultrasonarea dipalmitoil-D,L-α-fosfatidilcolinei dispersată într-o soluție apoasă tamponată cu acetat. În unul din experimentele efectuate s-a folosit ca mediator de electron DBA (1,3-dibutilaloxazina). Rezultatele experimentale obținute în condiții judicios variate i-au condus pe autori la elaborarea unui mecanism de funcționare al veziculei prezentat în figura IV—44.

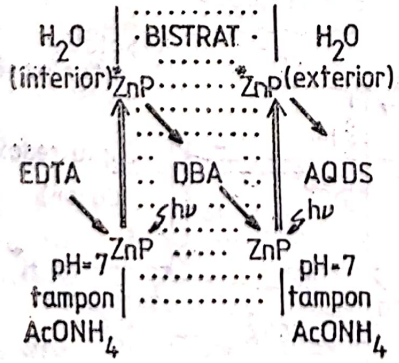


Fig. IV—44. — Mecanismul transportului de electron activat de doi fotoni, prin membrane lipidice, cu ajutorul mediatorului de electron.

Scanned with OKEN Scanner

După cum se vede la suprafața exterioară a veziculei, în soluția apoasă se găsește AQDS (9,10-antrachion-2,6-disulfonat disodic), iar în cea interioară, EDTA. Proba cu tot acest ansamblu a fost plasată într-o cuvă și iradiată cu lumină din domeniul vizibil (absorbită numai de fotosensibilizator) în atmosferă de argon la temperatura camerei. Transportul de electron are loc via două etape de activare ale complexului $ZnC_{12}TPyP$ și anume una pe suprafața internă și alta pe cea externă a veziculelor.

Un alt exemplu [178] interesant îl oferă cuplarea reacțiilor fotoredox printr-o membrană bistrat într-un sistem liposomic. Liposomul este un sistem sferic în care se separă o fază apoasă din compartimentul interior de o altă fază apoasă, prin molecule amfifilice, practic printr-un strat bimolecular, ca fosfatidilcolina. O astfel de membrană poate încorpora molecule amfifilice sau lipofilice. Sukigara [178] încorporează într-o dispersie de liposom fosfatidilcolinic, clorofilă *a* purificată iar în faza apoasă exterioară dizolvă Cu^{2+}, sau $Fe(CN)_6^{3-}$ ori O_2 și o iradiază cu lungimi de undă absorbite doar de clorofilă, urmărind variația concentrației lor prin tehnica RES și folosind un electrod ion selectiv respectiv un electrod de oxigen. El observă de exemplu că reducerea ionilor de Cu^{2+} este intensificată dacă se adaugă ascorbat de potasiu (KAS) localizat în soluția de pe partea opusă a membranei, ceea ce sugerează că reacțiile redox de la ambele interfețe ale membranei liposomului au fost cuplate prin bistrat, așa cum rezultă din următoarea schemă de reacție:

$$Chl + h\nu \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Chl^* \qquad k, k_{-1} \qquad \text{(IV—3,11)}$$

$$Chl^*_{ex} + Cu^{2+} \xrightarrow{k_2} Chl^{\cdot+}_{ex} + Cu^{+} \qquad k_2 \qquad \text{(IV—3,12)}$$

$$Chl^{\cdot+}_{ex} + Cu^{+} \xrightarrow{k_3} Chl_{ex} + Cu^{2+} \qquad k_3 \qquad \text{(IV—3,13)}$$

$$Chl^{\cdot+}_{ex} + KAS_{in} \xrightarrow{k_4} Chl_{ex} + KAS_{in} \qquad k_4 \qquad \text{(IV—3,14)}$$

Relația care descrie dependența concentrației ionilor de Cu^{2+} de timp în primul stadiu al reacției este:

$$\frac{k_{-1}}{k_1 k_2}\left\{1 + \frac{k_3[Cu^{2+}]_{ex}}{2k_4[KAS]_{ex}}\left(1 - \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}]_{ex}}\right)\right\} = \frac{t}{\ln\left([Cu^{2+}]/[Cu^{2+}]_{ex}\right)}$$

cu constantele de viteză:

$$k_1 = 3{,}9\times10^{-2}\ \text{Einstein}\ l^{-1}\cdot s^{-1}; \qquad k_{-1} = 1{,}3\times10^{4}\ s^{-1}$$

$$k_2 = 5{,}8\times10^{7}\ l\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}; \qquad k_3/k_4 = 2100;$$

Experimentele efectuate cu $Fe(CN)_6^{3-}$ în compartimentul interior, au relevat posibilitatea desfășurării reacțiilor redox „la deal" cuplate cu perechea redox $H_2O - Fe(CN)_6^{3-}$ prin ambele interfețe membrană-soluție în timpul iradierii. Transportul de electron prin membrană, în acest caz a fost facilitat prin adaos de CCCP (carbonilcianura de *m*-clorfenilhidrazonă) care acționează ca un purtător de proton prin membrană. Concluziile autorului sînt susținute și de rezultatele unor studii anterioare [179, 180].

Melvin Calvin, laureat al premiului Nobel, propune împreună cu grupul său de cercetători de la Universitatea Berkeley, California, o altă soluție pentru fotoliza apei și anume *microemulsiile*. Astfel I. Willner [181]

studiază un sistem format din fotosensibilizator, un complex de Ru^{2+} care excitat cu lumină cedează un electron moleculei de benzilnicotinamidă (BNA) prin interfața emulsiei (toluen-apă). La rîndul său, BNA reduce o altă moleculă organică, un azocolorant solubilizat în faza continuă organică, azocolorant care servește ca produs stocator de energie. Complexul de Ru^{2+} este restabilit de electronul cedat de EDTA dizolvat în faza apoasă. Așadar BNA, acceptorul primar de la fotosensibilizator, mijlocește reducerea colorantului printr-un proces cu transfer de fază [182].

Un alt sistem studiat [180] este: $Ru(bip)_3^{2+}/MV^{2+}/RSH$ (tiofenol). Tiofenolul avînd caracter amfifilic se concentrează la interfața apă-ulei, iar produsul său de oxidare RSSR (difenilsulfură) este de așteptat să fie extras în faza continuă organică. La iluminarea sistemului, în urma procesului primar cu transfer de electron apare radicalul cationic $MV^{\cdot +}$, cu posibilitatea de stocare de energie sub forma produsului RSSR rezultat din reacția netă:

$$2MV^{2+} + 2RSH \longrightarrow 2MV^{\cdot +} + RSSR + 2H^{+} \qquad (IV-3,15)$$

Această reacție înmagazinează circa 7 kcal/mol de tiol în condițiile experimentale ale autorilor. În figura IV—45 este dată schema de reacție a acestui sistem. Cuplarea acestei reacții care reprezintă funcționarea unei

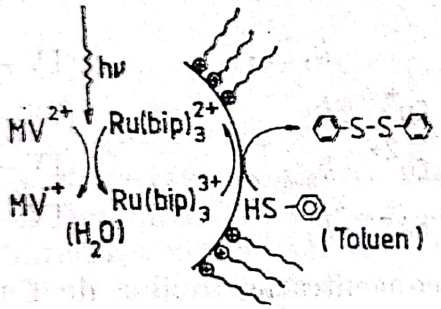


Fig. IV — 45. — Procesul fotoindus cu transfer de electron la interfața apă-petrol în sistemul $Ru(bip)_3^{2+}/MV^{2+}/RSH$.

jumătăți de celulă cu o altă reacție ca de exemplu cea menționată mai înainte în sistemul: $Ru(bip)_3^{2+}$ - benzilnicotinamidă-azocompus-EDTA, adică cea de-a doua semicelulă, ar realiza dispozitivul necesar pentru efectuarea fotodescompunerii ciclice a apei. Legarea printr-o punte a celor două semicelule este vizualizată în figura IV—46.

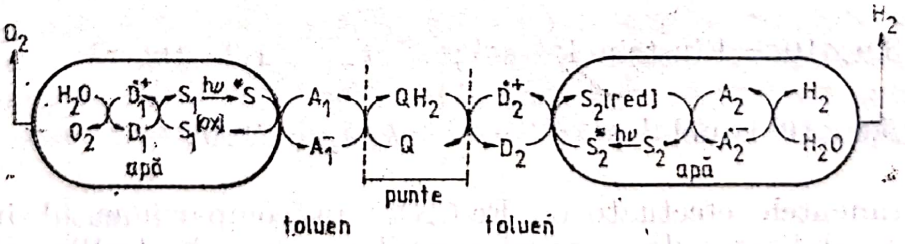


Fig. IV—46. — Dispozitivul pentru fotodisocierea apei bazat pe transferul de electron la interfața apă-petrol.

Au mai fost investigate [183] și sisteme în care fotosensibilizatorul $Ru(bip)_3^{2+}$ s-a schimbat cu $Zn—TPPS^{4-}$ sau $Zn—TMPyP^{4+}$ de sarcini opuse pentru a se putea stabili efectele electrostatice asupra transferului de electron fotosensibilizat. Acceptorul de electron MV^{2+} a fost de ase-

menea înlocuit cu un amfiion de viologen cum este sulfonatul de propil viologen (PVS). Iluminarea emulsiei cu acest sistem a arătat că grupele de cap ale surfactantului încărcate pozitiv, afectează interacțiile mutuale dintre fotosensibilizator și acceptor. Astfel randamentul cuantic al procesului fotoindus este de circa patru ori mai mic decît dacă se folosește $Zn-TPPS^{4-}$ cu PVS în loc de MV^{2+}, aceasta datorită încetinirii reacției inverse :

$$\underset{\text{(ori PVS)}}{Zn\text{-}TPPS^{4-} + MV^{2+}} \underset{k_i}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(ori PVS}^{\cdot-}\text{)}}{Zn\text{-}TPPS^{3-} + MV^{\cdot+}} \qquad \text{(IV—3,16)}$$

datorită atracțiilor electrostatice dintre $PVS^{\cdot-}$ format și interfața încărcată pozitiv, la care se adaugă și repulsia mutuală dintre $PVS^{\cdot-}$ și $Zn-TPPS^{3-}$.

Experimentul repetat cu fotosensibilizatorul $Zn-TMPyP^{4+}$:

$$\underset{\text{(ori PVS)}}{Zn\text{-}TMPyP^{4+} + MV^{2+}} \underset{k_i}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(ori PVS}^{\cdot-}\text{)}}{Zn\text{-}TMPyP^{5+} + MV^{\cdot+}} \qquad \text{(IV—3,17)}$$

a dat un rezultat similar. În acest caz ar fi fost de așteptat ca datorită speciilor oxidate respectiv reduse, de sarcini opuse, apărute în urma transferului fotoindus de electron, reacția inversă să fie favorizată atunci cînd PVS este acceptorul de electron. Dar, $PVS^{\cdot-}$ fiind atras de suprafața pozitivă, asistă separarea produșilor întîrziind reacția inversă.

Toate ansamblele moleculare menționate, și anume polielectroliți, micele, membrane lipidice bistrat, vezicule, liposomi și microemulsii, se preconizează a fi utile pentru transferul de electron fotoindus și stabilizarea separării de sarcini. Dar toate aceste ansamble organizate nu au structuri definite și nu este posibil un control extern asupra lor și asupra dinamicii lor moleculare.

La folosirea *unui monostrat la interfața dintre aer și soluțiile apoase* nu mai există aceste inconveniente. Monostratul poate fi constituit dintr-o singură specie de molecule dar și din mai mulți componenți, în fracțiuni bine definite și controlabile. Realizarea acestora se face din structuri chimice, bine cunoscute, de exemplu lanțuri lungi de acizi grași, amine, alcooli, aldehide, ca matrici pentru componentele active ale sistemului molecular complex [184—186]. În afară de compoziția moleculară, o serie întreagă de alte variabile pot influența structura monostratului și dinamica moleculară în mod controlabil; presiunea aplicată pe suprafață este unul dintre cei mai importanți factori de care depind stringent reorganizările moleculare [187]. Un exemplu cunoscut în acest sens îl constituie formarea agregatelor (agregate—J) din cromoforii coloranților cianici, sau formarea straturilor de colorant adsorbite pe suprafețe solide. În astfel de agregate forțele de interacție moleculară sînt foarte puternice și procesele cu transfer de energie care au loc sînt de un deosebit interes la construirea ansamblelor moleculare pentru captarea luminii.

În monostraturile complexe s-au observat separări de faze [188, 189] care pot fi evitate uneori prin adăugarea unui lubrefiant molecular. Acesta face posibilă distribuirea la întîmplare a diferitelor specii în loc de a favoriza

precipitarea. Prin rigidizarea monostratului, imediat după organizarea lui, se evită de asemenea și separarea de fază provocată de reacțiile chimice sau fotochimice.

Se dovedește deosebit de interesantă confecționarea și utilizarea *ansamblelor de monostraturi* [190, 191] care oferă posibilități mărite pentru ingineria moleculară. Deși structura unor astfel de ansamble este determinată în primul rînd de metoda folosită la asamblarea monostraturilor, procesele de reorganizare și difuzie ca și prezența defectelor structurale pot conduce la interpretarea greșită a rezultatelor experimentale, așa cum atrage atenția D. Möbius [162].

Ansamblele de monostraturi sînt indicate pentru studii mecaniciste deoarece coordinarea spațială a componenților unui astfel de sistem complex este bine determinată și dinamica moleculară poate fi controlată prin folosirea unor matrici adecvate.

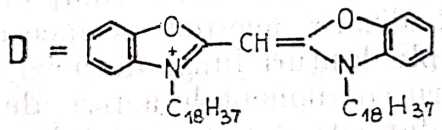
Dacă moleculele donorului de electron D și ale acceptorului A ar fi aranjate spre exemplu la aceeași interfață pe care se găsesc și grupele hidrofilice, probabilitatea ca nici o moleculă A să nu se găsească pînă la distanța critică r_{DA} a unei molecule donoare excitată este :

$$P = e^{-\pi r_{DA}^2 \sigma_A} \qquad (IV-3,18)$$

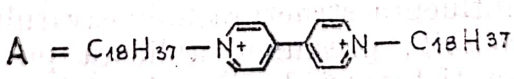
în care σ_A este densitatea moleculelor A într-un monostrat. Probabilitatea P rezultă din intensitățile de fluorescență ale emisiei monostratului de donor I (în prezența lui A) și I_0 (în absența lui A) este : $P = I/I_0$. Ca atare

$$\ln I/I_0 = \pi r_{DA}^2 \sigma_A \qquad (IV-3,19)$$

O relație de acest gen a fost verificată în monostraturile mixte ce conțin o cantitate mică de donor. Creșterea fracției molare a donorului, păstrîndu-se constantă densitatea de acceptor τ_A, duce la intensificarea efectului de stingere a fluorescenței. Explicația a fost dată pe seama migrării excitației între moleculele de donor, cu șansa de a ajunge la o moleculă acceptoare A pînă la distanța critică r_{DA}, facilitînd transferul de electron. Această delocalizare a excitonului s-a observat a fi maximă cînd moleculele donoare sînt organizate în agregate-J, dar timpul de viață al speciei excitate este mult mai scurt decît al colorantului monomer [192]. Utilizînd cuplul donor-acceptor de mai jos,



(IV—3,20)



s-a efectuat reprezentarea grafică din figura IV—47 cu datele experimentale de stingere a fluorescenței, conform ecuației :

$$\frac{I_0}{I} - 1 = k_s \tau_{D^*} \sigma_A \qquad (IV-3,21)$$

în care τ_{D^*} este timpul de viață a stării excitate a donorului. În partea de jos a figurii s-a reprezentat $I_0/I - 1$ vs. densitatea moleculelor de acceptor pentru monostraturile donorului monomer, în timp ce în partea

superioară, pentru monostraturi de donor organizat în agregate-J. Se observă eficiența cu mult mai mare a transferului de electron în acest din urmă caz, datorită mișcării excitonului, ceea ce indică un efect puternic de colectare a energiei.

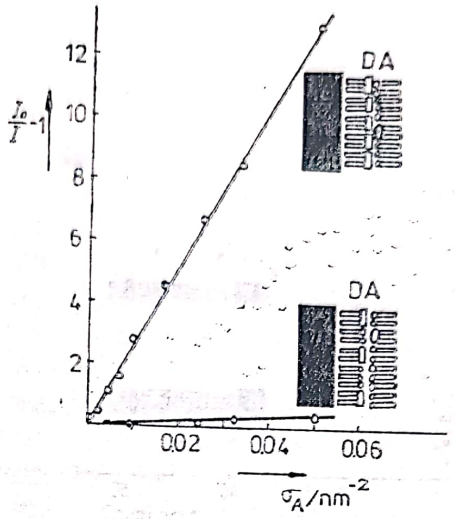


Fig. IV — 47. — Efectu migrării excitonului asupra stingerii fluorescenței donorului, în transferul de electron fotoindus [162].

Moleculele de donor și acceptor mai pot fi aranjate cu partea lor activă la interfețe diferite, separate de un monostrat de acid gras de o anumită grosime [193]. La stingerea fluorescenței donorului, observată experimental, cantitatea $I_0/I - 1$ variază exponențial cu creșterea grosimii stratului separator de acid gras. Aceasta indică un mecanism de tunelare prin barieră, a transferului de electron. În cele mai multe sisteme de acest fel procedeul de asamblare cere depozitarea fie a monostraturilor de donor, fie a celor de acceptor cu grupele hidrofilice pe suprafața hidrofobă a stratului separator de acid gras. Sistemele monostrat cu o astfel de structură pot suferi însă reorganizări în timpul depozitării și acestea trebuie avute în vedere în cercetările cantitative. Produșii primari ai transferului de electron vectorial sînt donorul oxidat și acceptorul redus care printr-un transfer invers de electron pot să revină la formele inițiale. Totuși reacții secundare pot bloca transferul înapoi, încît acceptorul redus se acumulează (radicalul violen) și cinetica sa de formare și consumare în ansamblul de monostraturi se poate urmări experimental prin diverse tehnici. Din dependența randamentului în radicalul violen din ansamblele de monostraturi, de pH, s-ar putea conchide că anionii carboxilat din matricea de acid gras servesc ca sursă de electron pentru reducerea donorului primar oxidat. În orice caz organizarea colorantului într-o ordonare bidimensională cu cuplarea puternică a cromoforilor, permite folosirea eficientă a luminii absorbite pentru separarea de sarcini și stabilizarea imediată a produșilor primari.

În cazul mecanismului de tunelare prin bariera stratului separator de acid gras care este pusă în evidență prin tipul stingerii, se poate obține o modificare a barierei unui sistem de electroni π orientați paralel cu lanțurile hidrocarbonate ale acidului gras [194]. Transferul de electron de-a lungul sistemului de electroni π este descris prin conducție și este de așteptat ca randamentul de formare al radicalului să crească în astfel de ansamble. În figura IV—48 este prezentată variația concentrației radicalului violen, urmărită prin creșterea absorbanței acestuia la $\lambda = 400$ nm pentru un sistem strat, cu și fără colorantul azo folosit drept conductor molecular. Struc-

turile acestor ansamble sînt indicate schematic în figură şi arată în mod cert că încorporarea colorantului azo înlesneşte transferul primar de electroni şi conduce la creşterea cantităţii de acceptor redus, stabil în sistem.

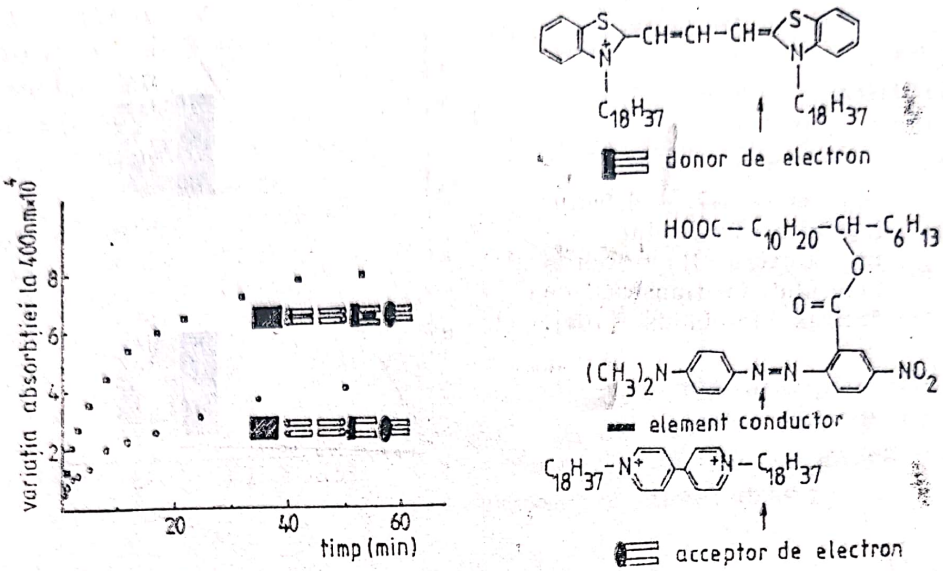


Fig. IV—48. — Formarea şi reducerea acceptorului prin transfer de electron fotoindus [162]:
□ — ansamble conţinînd un element conductor; ○ — ansamble fără element conductor.

Dezvoltarea metodelor pentru autoorganizarea pe etape a unor astfel de sisteme complexe ca ansamblele de monostraturi ar putea conduce la elaborarea de sisteme practice, aplicabile conversiei de energie solară utilizînd reacţii chimice de suprafaţă succesive.

Deşi titlul capitolului arată preocuparea pentru obţinerea de fotohidrogen prin descompunerea apei, este cazul ca în încheiere să se amintească faptul că hidrogenul nu este unicul combustibil pe care îl poate oferi fotosinteza artificială folosind lumina solară. El este însă un prototip pentru alte cicluri fotochimice, ce conduc la alţi combustibili, dintre care unii lichizi şi deci mai uşor de utilizat.

În figura IV—49 este ilustrată schema ciclică pentru producerea de combustibili şi materii prime din H_2O, CO_2 şi N_2. Şi în aceste cazuri sînt necesare specii adecvate, capabile să inducă reacţii fotosintetice ale

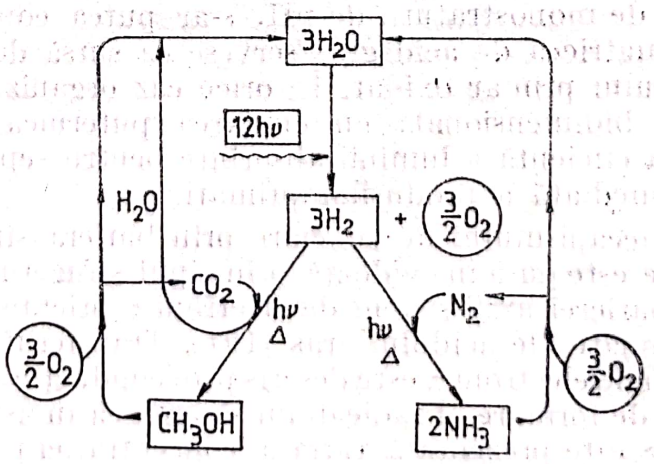


Fig. IV—49. — Schema ciclică de reacţie pentru producere de combustibil şi chimicale prin utilizarea hidrogenului produs la fotoliza apei [3].

Scanned with OKEN Scanner

altor molecule decît apa. Bunăoară dioxidul de carbon prezintă un interes special pentru faptul că „fixarea" sa stă la baza procesului natural al fotosintezei. S-au făcut o serie de studii în acest sens dar produşii de reacţie au fost diferiţi, funcţie de procedeul adoptat. Astfel Lehn şi Ziessel [195] obţin CO în acord cu reacţia totală ce are loc în prezenţa unui catalizator potrivit :

$$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \xrightarrow{h\nu} CO + H_2O \qquad (IV-3,22)$$

În schimb reducerea dioxidului de carbon într-o suspensie de particule semiconductoare metalizate conduce la urme de compuşi C_1(HCOOH, HCHO, CH_3OH) şi compuşi C_2 în cantităţi şi mai mici, printr-un mecanism necunoscut. Totuşi Mackor et al. [196] au găsit că majoritatea reacţiilor anodice în aceste sisteme constau mai curînd în oxidarea produşilor reduşi decît în oxidarea apei, de aceea randamentul produşilor reduşi nu ajunge apreciabil în sistemele acestor particule.

Lichtin [197] a studiat de asemenea reducerea CO_2 şi a N_2 în prezenţa unor particule fin divizate de semiconductori şi alte materiale, identificînd o serie de produşi de reducere ca de ex. NH_3 din N_2.

Scindarea hidrogenului sulfurat cu obţinere de produs principal H_2 a fost de asemenea studiată şi raportată în literatură [145d, 198]. După opinia lui Pelizzetti, progresele sînt atît de mari încît această reacţie este mai aproape de o realizare practică decît oricare alta [198].

Bibliografie

1. D. P. Gregory, J. B. Pangborn, *Ann. Rev. Energy*, **1**, 279 (1976).
2. J. O. M. Bockris, „Energy, The Solar-Hydrogen Alternative", The Architectural Press London, 1976.
3. J. M. Lehn, *Commentarii*, vol. III, nr. 28, Pontifica Academia Scientiarum, 1983.
4. G. Jones II, S. H. Chiang, P. T. Xuan, *J. Photochem.*, **10**, 1 (1979).
5. a) V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta, M. Galeria, *Science*, **189**, 852 (1975); b) J. R. Bolton, *Science*, **202**, 705 (1978).
6. G. Stein, *Israel J. Chem.*, **14**, 213 (1975).
7. G. Porter, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A, 362**, 281 (1978).
8. J. R. Porter, *Science*, **202**, 705 (1978).
9. M. Calvin, *Acc, Chem. Res.*, **11**, 369 (1978).
10. J. O. M. Bockris, *Pure Appl. Chem.*, **47**,25 (1976).
11. D. O. Hall, *FEBS Letters*, **64**,6 (1976).
12. J. R. Bolton, D. O. Hall, *Ann. Rev. Energy*, **4**, 353 (1979).
13. N. Sutin, *J. Photochem.*, **10**, 19 (1979).
14. N. Sutin, C. Creutz, *Pure Appl. Chem.*, **52**,2717 (1980).
15. A. E. Shilov, B. V. Koryakin, T. S. Dzhabier, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **233**, 620 (1977)
16. H. P. Maruska, A. K. Gosh, *Solar Energy*, **20**, 443 (1978).
17. A. J. Nozik, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **29**, 189 (1978).
18. A. J. Bard, *J. Photochem*, **10**,59 (1979); *Science*, **207**,144 (1980).
19. M. S. Wrighton *Acc. Chem. Res.*, **12**, 303 (1979).
20. A. Heller, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 154 (1981).
21. M. S. Wrighton, *Chem. Eng. News*, Sept 3, 30 (1979).
22. A. Moradpour, *L'actualité chimique*, 7—18, Feb. (1980).
23. K. I. Zamaraev, V. N. Parmon, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **22**, 261 (1980).
24. G. Stein, în „Solar Power and Fuels", ed. J. R. Bolton, Academic Press, N. Y., 1977.
25. R. R. Hautala, R. B. King, C. Kutal, „Solar Energy Conversion and Storage", eds. Humana Press, Clifton, N. J., 1979.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul V

CONVERSIA FOTOELECTROCHIMICĂ DE ENERGIE

V. 1. Introducere

După cum a fost detaliat discutat în capitolul I, convertizorii cuantici se caracterizează înainte de toate printr-o suită de procese de preluare și transfer al energiei libere a radiației electromagnetice, în speță a energiei luminoase, a cărei primă etapă este actul absorbției. Rezultatul acestui act elementar este obținerea de stări Franck-Condon și stări Thexi, care sînt precursorii necesari ai itinerariului pe care-l urmează energia preluată de la radiație. În cazul metalelor, interacția radiație electromagnetică-substanță se traduce prin obținerea unor stări electronice excitate (înțelese ca populații) cu durate de viață extrem de scurte, aproximativ 10^{-12} s. În măsura redusă în care radiația luminoasă a fost absorbită (metalele sînt puternic reflectătoare, datorită umplerii apreciabile a benzilor de conducție cu electroni), energia acesteia este convertită practic total în căldură, ca urmare a rapidelor procese neradiative de dezexcitare a stărilor electronice populate prin absorbție. Avem de a face în acest caz cu „degradarea" energiei cuantelor la energie termică, fenomenul ce stă la baza conversiei fototermice de energie. În cazul în care energia cuantelor depășește energia de prag a efectului fotoelectric se produce fotoionizarea externă a metalului, prea puțin interesantă pentru conversia fotoelectrică din cauza dificultăților de separare a sarcinilor.

În cazul reacțiilor fotochimice și al semiconductorilor, actul absorbtiv populează stări electronice excitate (Franck-Condon și Thexi) cu durate de viață mai mari cu cîteva ordine de mărime decît cele ale metalelor. Aceasta face posibilă existența unor procese de dezexcitare a stărilor electronice menționate, altele decît cele neradiative (conversie internă, IC sau încrucișarea de stări ISC), cum ar fi fotoionizarea internă pentru semiconductori și rearanjamentele de legături chimice în cazul reacțiilor fotochimice. Acestea pot competiționa uneori foarte eficient cu dezexcitarea neradiativă. Rezultă deci că etapa a doua a conversiei cuantice are ca rezultat formarea perechilor de purtători de sarcină electroni-găuri în semiconductori și respectiv de specii intermediare reactive în reacțiile fotochimice. Ambele situații pot fi privite unitar [1] și reprezintă din punct de vedere fotochimic procese primare. Ele conduc în ultimă instanță la o stabilizare relativă a structurilor care au preluat energia liberă a radiației luminoase, bineînțeles cu o pierdere inerentă de energie ca energie termică.

Din momentul realizării etapei a doua a conversiei cuantice, drumurile urmate în continuare de energia preluată de la radiație se despart:

a) Perechile de purtători de sarcină electroni-găuri din semiconductor sînt separate cu eficiențe variabile și sustrase de regulă proceselor de recombinare sau altor procese secundare disipative de energie, cu ajutorul

cîmpurilor electrice create de regulă de joncțiunile semiconductor-semiconductor. În acest caz energia transportată de purtătorii de sarcină, care este o mică fracție din energia liberă a radiației luminoase incidente pe semiconductor în regiunile limitrofe joncțiunii, este convertită în forță electromotoare, asigurînd transportul sarcinilor în circuitul electric exterior și permițînd efectuarea de lucru electric. Este cazul celulelor fotovoltaice semiconductor-semiconductor [2—7], al căror reprezentant cel mai simplu este fotodioda. Principial aceste dispozitive sînt robuste, sigure în funcționare și nu necesită nici transfer de masă, nici părți mecanice în mișcare. Ele sînt reprezentantele de seamă ale convertizorilor fotoelectrici, pînă acum singurele pe care experiența și practica le-a confirmat și suscită cercetări și perfecționări. Nu face obiectul lucrării de față detalierea acestui mod de conversie și a dispozitivelor asociate acestuia.

b) Speciile intermediare reactive ale reacției fotochimice, care pot fi produse în mediu omogen sau eterogen după natura sistemului fotochimic sau după imperativele experimental-tehnologice, suferă procese chimice sau fizico-chimice ulterioare de stabilizare, evident cu pierderile inerente de energie, pentru a conduce în final fie la compuși cu rol de „acumulatoare" de energie chimică (vezi capitolul II), fie la combustibili (vezi capitolele III, IV).

Acest preambul destul de detaliat a avut drept scop pe de o parte sublinierea caracterului comun al primelor etape ale conversiei fotovoltaice și celei fotochimice asupra căruia, după cunoștința noastră nu se insistă suficient, iar pe de altă parte evidențierea unui fapt esențial, de asemenea nemenționat expres în literatură : produșii intermediari reactivi ca și perechile de purtători de sarcină electroni-găuri, ce pot fi priviți fără prejudecăți tot ca specii chimice înalt reactive, servesc conversiei pur fotochimice, respectiv celei pur fotoelectrice exclusiv din motive de ordin practic ale dispozitivelor ce sînt sediul conversiei. Principial nu există motive ca speciile înalt reducătoare, respectiv oxidante care sînt electronii și găurile produse prin fotoionizare în semiconductori să nu urmeze drumul intermediarilor reactivi dintr-o reacție fotochimică, după cum nici speciile intermediare reactive ale unei reacții fotochimice să nu poată servi, pe baza unor procese electrochimice, la circulația de sarcini într-un dispozitiv electric.

Cu alte cuvinte, diferențierile nu sînt esențiale ci operaționale.

Plecînd tocmai de la un astfel de punct de vedere unificator, confirmat dealtfel de experiență, se poate înțelege, credem mai bine, clasa de dispozitive și procese care servesc conversiei mixte, fotoelectrochimice, a energiei solare.

Conform acestui punct de vedere dispozitivele fotoelectrochimice se pot clasifica după cum urmează :

A) Dispozitive în care energia liberă a radiației luminoase este convertită în energia speciilor înalt reactive electroni și găuri, deci dispozitive folosind materiale semiconductoare.

B) Dispozitive în care energia liberă a radiației luminoase este convertită în energia unor specii chimice reactive „voluminoase" : ioni, atomi și radicali liberi, stări Thexi, izomeri de viață scurtă etc.

De la caz la caz această energie poate fi utilizată prin conversie în energie electrică sau stocată ca energie chimică, rezultînd o varietate de dispozitive și tipuri intermediare de conversii.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru clasa de dispozitive și efecte A) care vor fi tratate în acest capitol trebuie reținut faptul important că fotoionizarea, difuzia purtătorilor de sarcini și eventualele lor reacții ulterioare cu specii ionice sau moleculare din mediu sînt extrem de rapide, competiționînd foarte eficient cu procesele secundare nedorite, disipative de energie. De aici caracteristica unor potențial înalte eficiențe de conversie a energiei solare direct în energie electrică sau indirect în energie chimică.

De asemenea trebuie reținut faptul că aceste procese au loc în ultimă instanță în mediu eterogen, la joncțiunea semiconductor-electrolit, în regiuni tipic anizotrope ale mediului.

Interesant este faptul, semnalat și readus în actualitate de Calzaferri [8 a], că încă din 1942 se făcea o distincție între două categorii de efecte: efectul Becquerell și efectul Swenson-Becquerell. Primul constă în apariția unei diferențe de potențial la iluminarea nesimetrică a doi electrozi separați de un electrolit sau de o altă substanță, iar al doilea constă în apariția unei diferențe de potențial între doi electrozi exclusiv la iradierea electrolitului dintre aceștia.

Aceste efecte corespund, pînă într-o aproximație mai mult decît acceptabilă, categoriilor A) și B) mai sus menționate, ținînd cont de faptul că la momentul respectiv cunoștințele în domeniu erau destul de modeste.

Principala obiecție care se poate aduce unui asemenea mod de abordare unitar este natura speciilor active obținute la iluminarea joncțiunilor semiconductor-semiconductor sau semiconductor-electrolit, adică a electronilor și găurilor pozitive. Este acceptat faptul că cel puțin reacțiile care au loc între electroni și specii chimice la electrozi fac obiectul distinct de studiu al electrochimiei. Din acest motiv dispozitivele din categoria A) care convertesc energia liberă a radiației luminoase în energie electrică direct sau chimică indirect sînt privite ca avînd mai degrabă legături cu electrochimia decît cu fotochimia, trecîndu-se relativ ușor cu vederea modul de producere a diferențelor de potențial și a fluxurilor de electroni, considerat neesențial. Pe aceeași linie de gîndire, producerea perechilor de purtători electroni-găuri este privită ca rezultat al unui proces prin excelență fotofizic, fotoionizarea, neglijîndu-se participarea stărilor electronice excitate ca precursori, atribut specific reacțiilor fotochimice. Punctul de vedere preponderent electrochimic rezervă în principal dispozitivelor din categoria B) contingențe substanțiale cu conversia fotochimică.

V.2. Procese de bază la interfața semiconductor-electrolit

Înainte de a prezenta principalele chestiuni legate de titlul acestui paragraf, trebuie să menționăm că procesele din categoriile A) și B) care stau la baza conversiei fotoelectrochimice a energiei solare determină, după cum am amintit, două categorii mari de efecte al căror rezultat este același: producerea de fotopotențiale respectiv de fotocurenți la iluminarea unui sistem de electrozi între care se află un electrolit. Fotopotențialele sînt măsurate în circuit exterior deschis iar fotocurenții sînt evidențiați atunci cînd circuitul exterior al sistemului de electrozi-electrolit este închis. Aceste efecte sînt denumite generic efecte fotoelectrochimice, pe care le vom nota prescurtat efecte PEC, pentru a păstra simbolurile larg utili-

Scanned with OKEN Scanner

zate în literatură [7b, 8b, 9]. Dispozitivele în care aceste efecte sînt produse și eventual utilizate în scopul conversiei fotoelectrochimice de energie solară sînt denumite celule PEC. Trebuie remarcată abundența extremă de efecte PEC. Practic nu există sistem de doi electrozi-electrolit care iluminat să nu producă efecte PEC. Chiar electrozi metalici inerți, cufundați în electroliți ce nu absorb lumina cu care sînt iradiați, produc fotopotențiale de cîțiva mV sau fotocurenți de ordinul nA. Cauzele sînt foarte diferite dar aproape toate, deși nu evident, se subsumează efectelor fotovoltaic respectiv fotogalvanic, adică generare de perechi de purtători electroni-găuri la interfața semiconductor-electrolit sau generare fotochimică de specii electroactive. Pentru electrozii metalici menționați, impuritățile fotosensibile adsorbite pe suprafață sau filmele de oxizi sînt de regulă cele care determină efectele PEC dar nu este exclusă emisia fotoelectronică sau încălzirea joncțiunii metal-electrolit [10, 11]. O lucrare de mari dimensiuni în care sînt tratate aceste efecte este cartea lui Görlich [12].

V. 2. 1. Reacții redox și nivele de energie în electrozii semiconductori și electroliți

Există un număr mare de lucrări privind diversele probleme legate de interfața semiconductor-electrolit, dintre care menționăm ca deosebit de importante cele ale lui Gerisher [4b, 8b, 7, 9, 13—17]. Inainte de toate trebuie să fie clar faptul că efectele PEC sînt determinate pe de o parte de raporturile existente între nivelele de energie din semiconductori și potențialele cuplurilor redox prezente în electrolit și pe de altă parte de procesele și reacțiile electrochimice în electrolit, la interfața semiconductor-electrolit sau ale semiconductorului.

Conform modelului calitativ cel mai uzitat, nivelele de energie ale stărilor electronice în semiconductor sînt grupate în banda de valență (VB) și în banda de conducție (CB). Banda de valență conține nivelele energetice ale stărilor electronice liante în timp ce banda de conducție pe cele ale stărilor electronice neliante și antiliante. Pentru un semiconductor pur, intrinsec, cum este Si, Ge, TiO_2, WO_3 α-Fe_2O_3 pure etc., banda de valență este ocupată iar banda de conducție neocupată. La OK conductivitatea electrică a semiconductorului intrinsec trebuie să fie nulă, el aproximînd deci condiția de izolator. În condiții ambiante de temperatură conductivitatea sa electrică este foarte mică, puțin mai mare decît a izolatorilor, datorită faptului că distanța energetică dintre VB și CB, așa-numita lărgime a benzii interzise fiind de ordinul de mărime al energiei cinetice ce caracterizează agitația termică a electronilor, o parte din electronii din banda de valență sînt ridicați în banda de conducție. Este dealtfel motivul pentru care conductivitatea semiconductorilor crește cu temperatura, spre deosebire de cazul metalelor. Figura V—1 prezintă comparativ situațiile metalului, semiconductorului și izolatorului din punctul de vedere al activării termice a conductivității electrice [18] și al obținerii unei conductivități electrice ridicate prin doparea semiconductorilor intrinseci cu impurități donoare sau/și acceptoare [18].

Scanned with OKEN Scanner

Figura V.1 explică de ce semiconductorii pot prezenta o conductivitate electrică mărită la activare termică, lărgimea benzii interzise fiind de același ordin de mărime cu energia termică a electronilor, $E_g \sim kT$, k este constanta lui Boltzmann iar T temperatura absolută a semiconductorului. Doparea introduce nivele noi în banda interzisă și crește numărul purtă-

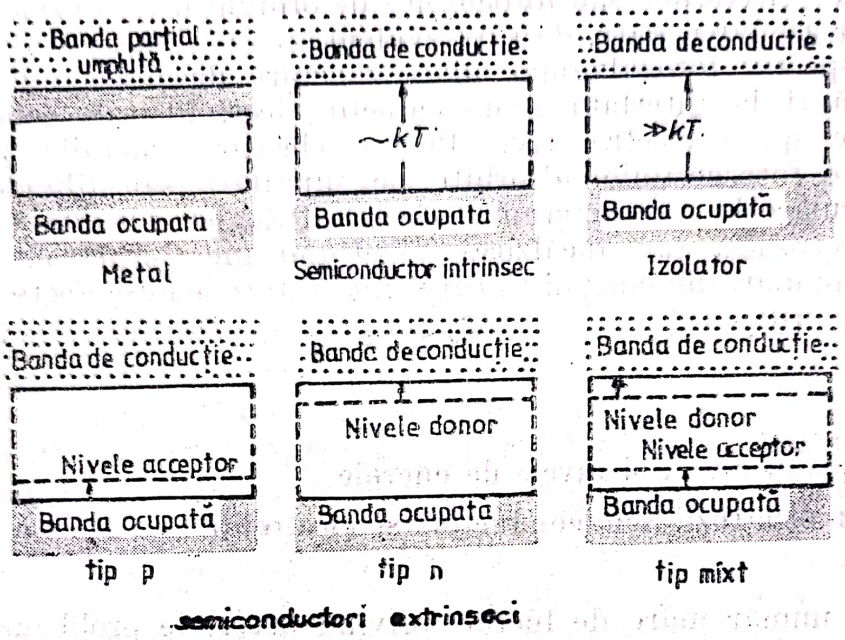


Fig. V—1. — Structuri tipice de bandă în semiconductori [18].

torilor de sarcină în semiconductor: electroni în CB sau găuri în VB. Prin dopare rezultă semiconductorii extrinseci, singurii care prezintă interes pentru realizarea conversiei fotoelectrochimice, deoarece posedă o conductivitate electrică suficient de mare pentru a nu produce pierderi ohmice foarte mari în celulele PEC.

Pentru a avea o idee asupra ordinelor de mărime ale unor proprietăți importante ale semiconductorilor și metalelor menționăm că: lărgimea benzii interzise se situează între 0,5 și 4 eV în semiconductori, fiind sub 0,5 eV în metale; conductivitatea intrinsecă la 300 K este cuprinsă în domeniul $10^{-2} - 10^{-10}$ ohm^{-1} · cm^{-1} comparativ cu mai mult de 10^{-2} ohm^{-1} · cm^{-1} pentru metale; densitățile intrinseci de purtători la 300 K în semiconductori sînt de ordinul $10^{10} - 10^{13}$ cm^{-3}, în timp ce la metale sînt mai mari de 10^{18} cm^{-3}.

Lărgimea benzii interzise este considerată distanța energetică minimă între VB și CB adică între limita superioară a VB și cea inferioară a lui CB și care este notată de obicei E_g, simbolizînd dealtfel energia de prag a convertizorului cuantic ce utilizează semiconductori.

Este important de reținut faptul că nivelele energetice din VB și CB nu sînt singurele în semiconductori. Orice impuritate la suprafața sau în masa semiconductorului introduce nivele energetice adiționale în banda interzisă, care pot fi grupate după distribuții discrete sau continue [19]. O categorie importantă de nivele de subbandă (în banda interzisă) o reprezintă cele corespunzînd *stărilor electronice de suprafață*. Acestea sînt în cea mai mare măsură determinate de defectele rețelei cristaline a semiconductorului, constînd în întreruperea periodicității rețelei (cazul

general al existenței unei interfețe rețea-mediu). Menționarea acestor nivele de subbandă este importantă deoarece ele pot acționa uneori foarte puternic în deteriorarea sau, dimpotrivă, în îmbunătățirea performanțelor dispozitivelor PEC.

Fenomenul de bază care asigură conversia energiei libere a luminii în energie electrică este fotoionizarea semiconductorului asociată cu separarea sarcinilor în cîmp electric și eventual utilizarea pentru producerea unor procese redox în electrolit. Figura V.2 prezintă sintetic aceste procese pentru un semiconductor intrinsec [7b]. Energia fotonului absorbit

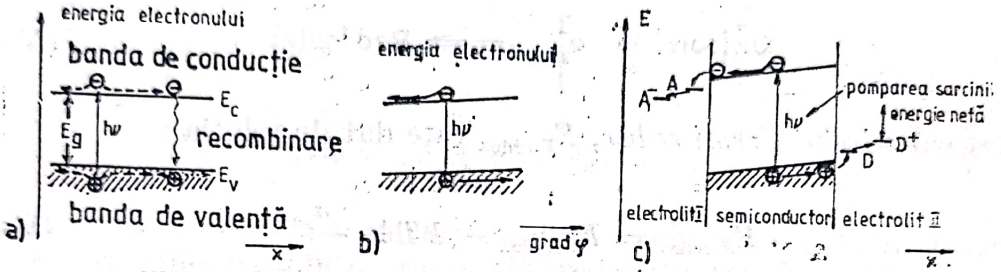


Fig. V—2. — a) Fotoionizarea într-un semiconductor [7b].;
b) Separarea sarcinilor în cîmp electric;
c) Stabilizarea sarcinilor prin reacții redox la interfața semiconductor-electrolit.

asigură consumul necesar formării perechii electron-gaură pozitivă și surplusul ($h\nu - E_g$) conferă purtătorilor caracterul de sarcini „fierbinți", reechilibrate ulterior termic cu rețeaua. Acest surplus de energie este de regulă pierdut în procesul de conversie. Atît electronii cît și găurile separate în cîmp electric nu pot asigura reducerea, respectiv oxidarea cuplurilor redox din electrolit, decît dacă potențialele sub care sînt furnizate sînt mai mari, respectiv mai mici decît ale cuplurilor redox alese. În figură trebuie remarcate în mod deosebit termalizarea perechii electron-gol la limitele benzii interzise (punctat) și recombinarea sarcinilor a). Ambele procese sînt neradiative și disipative de energie; ele determină o scădere a randamentului de putere al celulelor PEC.

Fotoionizarea separă perechile electron-gaură doar pentru timp limitat, $10^{-3} - 10^{-8}$s. Recombinările acestor perechi sînt mult facilitate de existența nivelelor de subbandă și în special de cele ale stărilor de suprafață. Procesul de separare b) ca și procesele de stabilizare c) prin reacții redox la interfața semiconductor-electrolit, sînt disipative, rezultînd final o stocare netă mică de energie. Figura nu relevă faptul că existența unor nivele de subbandă poate fi favorabilă în anumite situații și anume cînd semiconductorul este iradiat cu fotoni de energie $h\nu < E_g$ [19]. În acest caz are loc un interesant fenomen de compensare a pierderilor de energie; încălzirea semiconductorului, ca urmare a termalizării prin recombinare de sarcină, fenomen de regulă nedorit, produce activarea termică a procesului de fotoionizare la iradierea în domeniul de subbandă. Apare în acest caz o lărgire a spectrului de acțiune al semiconductorului, cu îmbunătățirea randamentului de utilizare a radiației solare η_Q, fenomen care își are un analog în fotodisocierea activată termic a halogenilor [20].

Atunci cînd un semiconductor este pus în contact cu un electrolit conținînd unul sau mai multe cupluri redox, condiția de echilibru impune egalitatea nivelelor Fermi ale semiconductorului și respectiv ale sistemului sau sistemelor redox din soluție.

Nivelul Fermi măsurînd afinitatea pentru electroni a unui sistem dat, condiția de echilibru echivalează cu egalitatea potențialelor electrochimice $\bar{\mu}_e$ ale electronului în cele două sisteme. Cu cît nivelul Fermi al unui cuplu redox este mai scăzut, cu atît acesta este mai oxidant și invers. De regulă, caracterul oxidant sau reducător al sistemelor redox se apreciază cantitativ cu ajutorul potențialului redox V_{redox}. Pentru a se trece la scala absolută de energii, deci la nivelul Fermi al electrolitului, se consideră potențialele redox nu în raport cu electrodul normal de hidrogen (NHE) ci în raport cu vidul :

$$Ox^+(solv) + e^-_{vac} \rightleftharpoons Red(solv) \qquad (V-2,1)$$

în acest caz *nivelul Fermi redox*, $E_{F,redox}$ este dat de relația :

$$E_{F,redox} = E^0_{F,redox} + kT \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \qquad (V-2,2)$$

unde primul termen este *nivelul Fermi redox standard* iar a_{red} și a_{ox} sînt activitățile speciilor Red și Ox^+. Legătura dintre V_{redox} și $E_{F,redox}$ este dată de relația :

$$E_{F,redox} = -eV_{redox} + E^0_F \qquad (V-2,3)$$

unde E^0_F este nivelul Fermi corespunzător cuplului redox al electrodului de referință, în speță al electrodului normal de hidrogen, considerat pentru reacția :

$$2H^+(aq) + 2e^-_{vac} \rightleftharpoons H_2(aq) \qquad (V-2,4)$$

e^-_{vac} desemnează electronii în vid. Valoarea lui $E^0_{F(H_2O/H_2)}$ a fost estimată a fi cuprinsă între $-4,48$ și $-4,73$ eV [21, 22], deci aproximativ $-4,5$ eV [17].

Relația (V—2,3) și valoarea cunoscută a lui E^0_F permit evaluarea comodă a lui $E_{F,redox}$ din măsurări de forțe electromotoare. Similar se pot aprecia nivelele de energie în semiconductor considerînd procesele :

$$(CB)_v + e^-_{vac} \rightleftharpoons e^-_{CB} \qquad (V-2,5)$$

$$h^+_{VB} + e^-_{vac} \rightleftharpoons (VB)_o \qquad (V-2,6)$$

$(CB)_v$ și $(VB)_o$ desemnează o stare vacantă în banda de conducție, respectiv o stare ocupată în banda de valență iar e^-_{CB} și h^+_{VB} un electron în CB, respectiv o gaură pozitivă în VB.

Pentru procesele (V—2,5) și (V—2,6) se pot scrie relațiile ce dau valorile nivelelor Fermi ale limitelor inferioare ${}_nE_F$, a benzii de conducție, respectiv superioară ${}_qE_F$, a benzii de valență :

$${}_nE_F = E_C + kT \ln \left(\frac{n}{N_C} \right) \qquad (V-2,7)$$

Scanned with OKEN Scanner

$$ {}_pE_F = E_V - kT \ln \left(\frac{p}{N_V} \right) \qquad (V-2,8) $$

unde E_C și E_V sînt limitele menționate ale CB respectiv VB, n și p sînt concentrațiile electronilor respectiv găurilor, iar N_C și N_V densitățile efective de stări în CB și VB. Relația (V—2, 7) este valabilă doar dacă $n \ll N_C$.

La echilibru termic, nivelele Fermi ale electronilor și găurilor coincid datorită condițiilor de echilibru :

$$ n_0 p_0 = N_C N_V \exp \left[- \frac{E_C - E_V}{kT} \right] \qquad (V-2,9) $$

$$ {}_nE_F = {}_pE_F ; \; n = n_0 ; \; p = p_0 \qquad (V-2,10) $$

Dacă în urma fotoionizării purtătorii de sarcină sînt separați, ei pot reacționa cu speciile oxidante, respectiv reducătoare ale cuplurilor redox din electrolit. Pentru sistemul redox :

$$ Ox_1^+ + Red_2 \rightleftharpoons Ox_2^+ + Red_1 \qquad (V-2,11) $$

reacțiile care pot avea loc sînt următoarele :

$$ Ox_1 (solv) + e^-_{CB} \rightleftharpoons Red_1 (solv) \qquad (V-2,12) $$

$$ Ox_2^+ (solv) \rightleftharpoons Red_2 (solv) + h^+_{VB} \qquad (V-2,13) $$

Principala condiție care determină realizarea lor este :

$$ {}_nE_F > E_{F.redox\,1} ; \; {}_pE_F > E_{F.redox\,2} \qquad (V-2,14) $$

Deoarece există posibilitatea evaluării lui E_C și E_V [7b], relațiile anterioare permit în principiu alegerea semiconductorilor potriviți pentru realizarea unor fotoreduceri sau fotooxidări în sisteme redox care prezintă interes în conversia fotoelectrochimică a energiei solare.

Procesele enumerate mai înainte nu sînt singurele care au loc (fotoionizare, separare de sarcini, reacții redox cu specii chimice din electrolit, recombinare neradiativă). Astfel, separarea de sarcini conduce la migrarea electronilor, respectiv găurilor către suprafața de separare semiconductor-electrolit. Pentru semiconductori ca Ge sau Si, mobilitățile electronilor, respectiv găurilor sînt de ordinul 10^2—10^3 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, astfel încît pentru distanțe de ordinul 10^{-8}—10^{-5} cm în spațiul de generare al perechilor de purtători și sub diferențe de potențial ~1V, timpul de migrare este extrem de scurt, 10^{-9} — 10^{-10}s. Pe suprafața semiconductorului însă

acești purtători pot fi reținuți datorită stărilor de suprafață și se pot ulterior recombina pe suprafața semiconductorului sau îl pot eventual oxida sau reduce:

$$h^+_{VB} \longrightarrow h^+_S \qquad (V-2,15)$$

$$h^+_S \longrightarrow h^+_{tr} \qquad (V-2,16)$$

$$h^+_S + SC \longrightarrow SC^+ \qquad (V-2,17)$$

$$e^-_{CB} \longrightarrow e^-_S \qquad (V-2,18)$$

$$e^-_S \longrightarrow e^-_{tr} \qquad (V-2,19)$$

$$e^-_{tr} + h^+_{tr} \longrightarrow q_S \qquad (V-2,20)$$

S desemnează suprafața, SC semiconductorul iar tr capcanele de sarcini (stări de suprafață). q_S este căldura datorată recombinării superficiale de sarcină. Procesul (V—2,20) este responsabil de pierderi uneori foarte importante de energie și deci de reducerea randamentului de conversie fotoelectrochimică, iar procesul (V—2,17) ilustrează alterarea ireversibilă a semiconductorului prin fotocoroziune (cel mai adesea este o fotooxidare).

Dat fiind faptul că semiconductorii intrinseci au o conductivitate foarte scăzută, în dispozitivele tip PEC se utilizează exclusiv semiconductori dopați de tip n cel mai frecvent și de tip p mai rar. Exemple tipice sînt: n-Si; n-TiO_2; n-α-Fe_2O_3; n-GaAs; n-CdS; p-InP. Ceea ce interesează în continuare sînt rezultatele interacției semiconductor-electrolit în lumina condițiilor de echilibru precizate mai înainte.

V.2. 2. Interfața semiconductor-electrolit. Bariere tip Schottky

Semiconductorii dopați de tip n sau p au un surplus de electroni în CB, respectiv un surplus de găuri în VB. Aceștia constituie pentru semiconductorii în cauză *purtătorii majoritari de sarcină*. Dacă are loc fotoionizarea semiconductorului, atunci găurile pentru semiconductorii de tip n și electronii semiconductorii de tip p constituie *purtătorii minoritari de sarcină*.

În prezența unui electrolit, condiția de egalitate a nivelelor Fermi ale semiconductorului și respectiv sistemelor redox din electrolit produce o migrare de sarcini între cele două sisteme, care generează atît apariția unui strat de concentrare de ioni din electrolit la suprafața semiconductorului, cît și o sărăcire în purtătorii majoritari a unei zone cu grosime variabilă în semiconductor. Stratul dublu delectric de la suprafața semiconductorului, mai precis zona de concentrare ionică are o grosime foarte mică, sub 10 Å pentru un electrolit cu concentrație mai mare de 0,1 M [9]. Zona de semiconductor în care se produce sărăcirea în purtători majoritari de sarcină se numește *zonă de sarcină spațială* sau *strat de sărăcire* (depletion layer) și are o grosime variind între 50—2000 Å, după nivelul de dopare, N_D al semiconductorului. Ia naștere astfel o diferență de potențial electric între semiconductor și electrolit, care poate servi la separarea de sarcini electron-gaură (fig. V—2).

Această situație nu are loc întotdeauna. Astfel, în cazul unui semiconductor de tip n, un sistem redox din electrolit, avînd un nivel Fermi

mai ridicat decît al semiconductorului, va determina o concentrare de electroni suplimentară în acesta și joncțiunea semiconductor-electrolit se va comporta la fel ca o joncțiune metal-electrolit, fără apariția unui strat de sărăcire.

În cazul unui semiconductor de tip *p*, dimpotrivă, este necesar ca nivelul Fermi al semiconductorului să fie inferior nivelului Fermi redox al sistemului oxidoreducător din electrolit pentru a apărea stratul de sărăcire și cîmpul electric permanent.

Dacă aceste condiții sînt îndeplinite, atunci cîmpul electric permanent ce se manifestă în regiunile limitrofe joncțiunii semiconductor-electrolit, provoacă, după cum se observă din figura V—2c, o *încurbare a capetelor de bandă* (band bending) VB și CB cu atît mai mare, cu cît cîmpul este mai intens. Figurile V—3 și V—4 redau foarte sugestiv aceste situații pentru un semiconductor de tip *n* și un semiconductor de tip *p* [7b] și cele care corespund în final echilibrului termodinamic (în întuneric) al joncțiunilor semiconductor-electrolit. Acest echilibru se stabilește de regulă foarte lent fie din cauza vitezelor mici de transfer de sarcină la interfață, fie datorită unor filme oxidice sau de altă natură pe suprafața semiconductorului, fie chiar datorită coroziunii chimice sau electrochimice a semiconductorului. Atingerea echilibrului este facilitată de existența stărilor de suprafață și poate fi mult grăbită prin conectarea semiconductorului la un contraelectrod inert (Pt, Au) imersat în electrolit, sau prin aplicarea unei diferențe de potențial convenabile într-un montaj standard: electrod semiconductor, electrod referință, contraelectrod și electrolit, cu ajutorul unui potențiostat.

Măsura încurbării capetelor de bandă la interfață o constituie diferența de potențial, ΔV_{SC} :

$$\Delta V_{SC} = V_{redox} - V_{fb} \qquad \text{(V—2,21)}$$

unde V_{fb} desemnează așa-numitul *potențial de bandă plată* (flat band potential) și este potențialul pentru care nu se mai obține stratul de sărăcire în semiconductor. V_{fb} este măsura potențialului maxim sub care pot fi furnizați de exemplu electronii într-un sistem semiconductor *n*/electrolit/electrod inert și poate fi utilizat la estimarea capacității reductoare sau oxidante a purtătorilor de sarcină sub iradiere. Merită reținut faptul [17] că poziția capetelor de bandă la suprafața de separare depinde foarte puțin de potențialul aplicat din exterior, pe de o parte datorită contribuției majore a stratului de sărăcire la căderea de tensiune și pe de altă parte insensibilității stratului dublu Helmholtz la potențialul aplicat. Acesta este însă sensibil la modificarea compoziției electrolitului. Astfel, pentru semiconductorii de tip oxidic care interacționează puternic cu ionii H^+ și OH^-, V_{fb} se modifică cu circa 60 mV/unitate pH [23, 24].

Existența stratului de sărăcire și a cîmpului electric permanent asociat acestuia determină o deplasare orientată a purtătorilor de sarcină: purtătorii minoritari se deplasează spre suprafața semiconductorului și dacă sînt realizate condițiile necesare, traversează joncțiunea către electrolit iar purtătorii majoritari se deplasează spre masa semiconductorului, de unde pot fi culeși pentru circuitul exterior.

Pentru astfel de joncțiuni semiconductor-electrolit, încurbarea capetelor de bandă, ΔV_{SC} și mai ales tangenta la curbă urmează îndeaproape

tăria cîmpului electric format. În plus cîmpul electric variază parabolic cu distanţa de la masa semiconductorului către interfaţă. De regulă fotocurenţii ce sînt furnizaţi de celule PEC cu astfel de joncţiuni nu prezintă

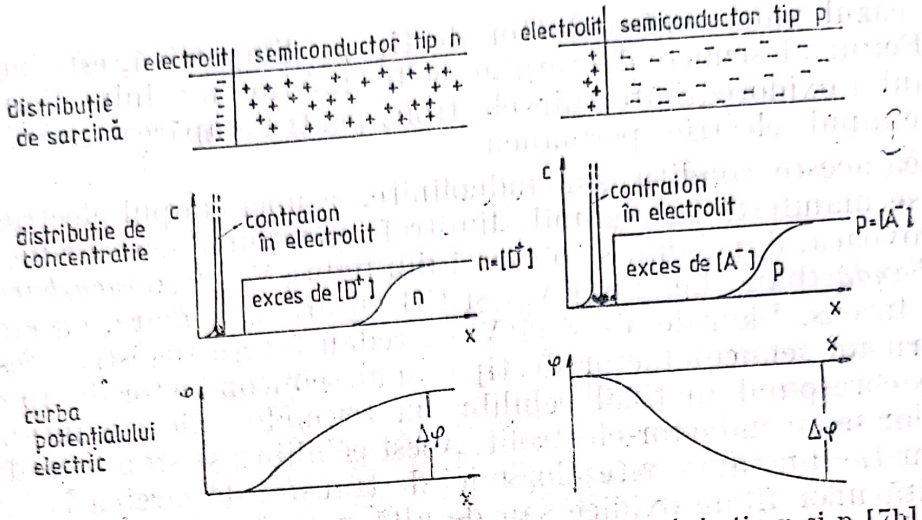


Fig. V—3. — Straturi de sărăcire în semiconductori de tip n şi p [7b];
n, p = concentraţiile de electroni respectiv goluri.
[D+], [A] = concentraţiile de donori respectiv acceptori în exces:
φ = potenţialul electric.

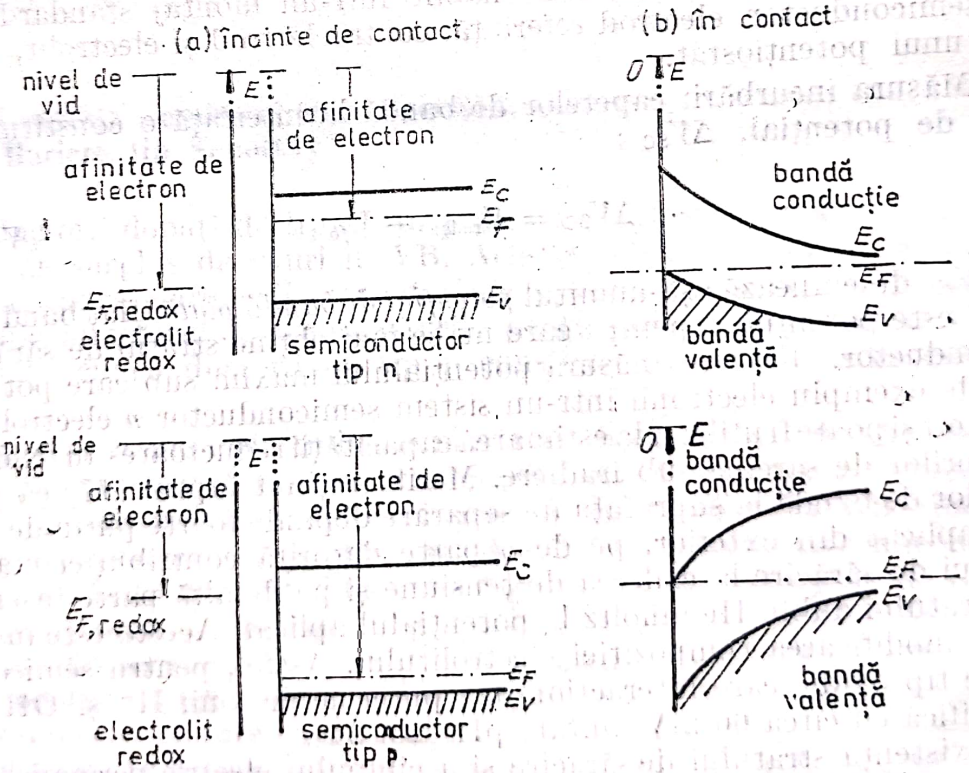


Fig. V—4. — Formarea straturilor de sărăcire în semiconductori de tip n şi p şi încurbarea capetelor de bandă [7b].

saturaţie decît la valori mari ale iradierii, L_0, şi depind linear de aceasta la valori mai mici.

Sistemul se comportă ca o joncţiune metal-semiconductor şi poartă denumirea de barieră tip Schottky.

Scanned with OKEN Scanner

V. 2. 3. Separarea de sarcini la joncțiunea semiconductor-electrolit și generarea de energie electrică

Utilizarea unei părți a energiei libere a luminii ce excită stările de fotoionizare ale unui semiconductor poate fi realizată doar în măsura în care pot fi separate și eventual stabilizate sarcinile de semn opus obținute inițial, ca perechi electron-gaură. O soluție o reprezintă situația ilustrată de figura V—2c. Aceasta pune în valoare echivalentul eterogen al unei reacții fotochimice redox, și anume existența unei diferențe de potențiale redox ale electronilor și găurilor ce ating suprafața semiconductorului, diferență datorată în bună măsură distribuției de neechilibru a acestora sub iluminare. Dacă produșii de oxidare, respectiv de reducere, sînt relativ stabili, se obține un fel de efect de încărcare a unei baterii. La încetarea iluminării sau chiar sub iluminare sistemul poate debita sarcină sub o diferență de potențial culeasă între cele două interfețe semiconductor-electrolit (vezi figura V—2a), refăcînd reactanții inițiali.

O astfel de separare de sarcină se numește *separare fotochimică de sarcină*, semiconductorul acționînd într-un sens ca un *fotocatalizator* [17]. Eficiența unui astfel de sistem de separare și stabilizare de sarcină este foarte redusă datorită vitezelor de recombinare a electronilor și găurilor la suprafață și în masa semiconductorului și nu este experimentat în scopuri de conversie.

Mult mai eficientă este separarea sarcinilor în cîmpul electric al joncțiunilor tip Schottky semiconductor-electrolit. Sub influența iluminării, în regiunea stratului de sărăcire are loc o deplasare a nivelelor Fermi ale electronilor și găurilor $\Delta_n E_F$, respectiv $\Delta_p E_F$, ce pot fi evaluate conform relațiilor [17]:

$$\Delta_n E_F = kT \ln \frac{n_0 + \Delta n}{n_0} \approx kT \ln \frac{\Delta n}{n_0} \qquad (V—2,22)$$

$$\Delta_p E_F = kT \ln \frac{p_0 + \Delta p}{p_0} \approx kT \ln \frac{\Delta p}{p_0} \qquad (V—2,23)$$

astfel încît nivelele quasi-Fermi sub iluminare, ${}_nE_F^*$ și ${}_pE_F^*$ devin:

$${}_nE_F^* = {}_nE_F + \Delta_n E_F \qquad (V—2,24)$$

$${}_pE_F^* = {}_pE_F + \Delta_p E_F \qquad (V—2,25)$$

Expresiile ultime ale lui $\Delta_n E_F$ și $\Delta_p E_F$ sînt valabile evident în aproximația $\Delta n \gg n_0$ și $\Delta p \gg p_0$, ceea ce este realizabil sub o iluminare medie sau puternică (1—2 ordine de mărime peste cea solară AM 1). Δn și Δp sînt creșterile concentrațiilor purtătorilor electroni respectiv găuri sub iluminare. Pentru semiconductorii dopați rezultă: $n_0 \gg p_0$ sau $p_0 \gg n_0$, astfel încît o modificare substanțială a nivelelor quasi-Fermi (nu se realizează echilibru termodinamic) o suferă doar purtătorii minoritari de sarcină.

Δn și Δp depind într-un mod foarte complicat de caracteristicile optice ale semiconductorului (α), de intensitatea luminoasă (L_0), de ran-

Scanned with OKEN Scanner

damentul cuantic η_φ al formării de perechi de purtători, de fenomenele de transport și de cele de recombinare. Pentru iluminări moderate în joncțiuni tip Schottky fotocurentul depinde liniar de L_0, așa cum am menționat înainte, dar și de caracteristici ale electrolitului cum este pH-ul (pentru semiconductorii oxidici [25—27]).

Randamentul cuantic al fotocurentului, conform modelului lui Gartner [28], este dat de relația:

$$\eta_{is} = 1 - \frac{e^{-\alpha L}}{1 + \alpha L_p} \qquad (V-2,26)$$

unde $\alpha(cm^{-1})$ este coeficientul de absorbție a luminii în semiconductor, L este grosimea efectivă a stratului de sărăcire, iar L_p este lungimea de difuzie medie a purtătorilor minoritari în afara stratului de sărăcire. L este corelat cu proprietățile semiconductorului: ε, N_D și cu supratensiunea în regiunea stratului de sărăcire, ΔV:

$$L = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{2eN_D}\right)^{1/2} \cdot \Delta V^{1/2} \qquad (V-2,27)$$

unde ε_0 este permitivitatea absolută a vidului, iar ε constanta dielectrică relativă a semiconductorului.

Valoarea fotocurentului global I_p este dată de relațiile:

$$I_p = I_{SC} + I_D \qquad (V-2,28)$$

$$I_p = e \cdot J_S[1 - \exp(-\alpha L)] + e.J_S(1 - \eta_{is})\exp(-\alpha L) \qquad (V-2,29)$$

I_{SC} este fotocurentul generat în regiunea de sarcină spațială, iar I_D fotocurentul generat de difuzia purtătorilor produși pînă în distanța L_p dincolo de regiunea de sarcină spațială.

Condiția de obținere a maximului de fotocurent global este ca:

$$1/\alpha \simeq L_p + L \qquad (V-2,30)$$

adică să nu se producă purtători minoritari de sarcină dincolo de distanța $(L_p + L)$. Acest lucru poate fi realizat fie prin alegerea unui semiconductor puternic absorbant pentru radiația excitatoare: $\alpha L \gg 1$, fie prin acționare asupra nivelului de dopare N_D. Nivele de dopare $10^{17}-10^{18}$ cm $^{-3}$s-au dovedit a fi cele mai convenabile pentru asigurarea condiției (V—2,30). Trebuie avut însă în vedere faptul că nivele prea mici de dopare nu asigură o bună conductivitate electrică a electrodului semiconductor, astfel încît de obicei se recurge la un compromis între cerințele sus-menționate.

În ceea ce privește generarea fotopotențialelor în regim de circuit deschis (în gol) respectiv în circuit închis (în sarcină), figura V—5 prezintă situațiile relative ale nivelelor Fermi redox și nivelelor Fermi și pseudo-Fermi (regim staționar nu la echilibru) ale semiconductorului. Ansamblul proceselor de recombinare ale purtătorilor de sarcină și găuri competiționează cu procesul de formare al acestora prin fotoionizare, determinînd

în final ca numai o fracție ΔE din energia $h\nu$ a fotonului să fie accesibilă utilizării ca lucru electric (b). În situația c) ΔE este mai mic decît în cazul b) deoarece se furnizează lucru electric în exterior.

În circuit deschis se ajunge repede la situația în care viteza formării perechilor electron-gaură este egalată de viteza recombinării acestora și

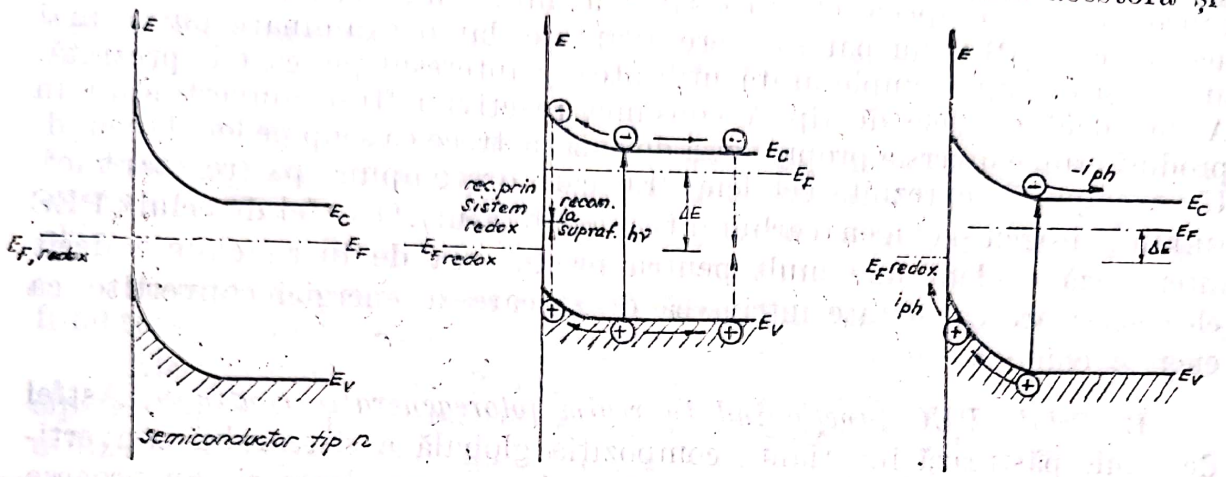


Fig. V—5. — Generarea de fotovoltaj și fotocurent într-o joncțiune semiconductor-electrolit de tip Schottky. $\Delta E = -e\,V_p$[7b]
a. la echilibru în întuneric; b. sub iluminare în circuit deschis; c. sub iluminare cu generare de curent.

încurbarea capetelor de bandă scade apreciabil, iar nivelul pseudo-Fermi al semiconductorului diferă cel mai mult de nivelul Fermi redox al electrolitului. În consecință se obține maximul de fotopotențial. Cînd cu ajutorul unui contraelectrod introdus în electrolit și al unui circuit exterior se extrage sarcină de pe semiconductor, fotopotențialul scade și se produce fotocurent, nivelele Fermi tinzînd să se egaleze. Din caracteristicile tensiune-curent ale celulelor PEC cu joncțiuni de tip Schottky se pot obține valorile rezistențelor de sarcină pentru maximul de putere electrică și de randament de putere extrasă în procesul de conversie.

Producerea de fotopotențiale și respectiv de fotocurenți cu ajutorul joncțiunilor semiconductor-electrolit nu necesită neapărat atingerea prealabilă a echilibrului termodinamic. Simplul fapt că electronii și găurile au viteze de difuzie, mobilități electrice diferite și potențiale redox diferite, determină viteze de reacție diferite cu speciile chimice din electrolit și în consecință o acumulare de sarcini la interfața semiconductor-electrolit, generatoare de potențial.

Un ansamblu format dintr-un electrod semiconductor și un contraelectrod sau din doi electrozi semiconductori diferiți și un electrolit conținînd două sau mai multe cupluri redox formează o celulă PEC. Condiția esențială pe care trebuie să o îndeplinească electrodul semiconductor și electrolitul este ca să realizeze joncțiuni de tip Schottky. Un caz particular îl reprezintă sistemele de joncțiuni mixte semiconductor p/semiconductor n/electrolit echivalente cu contactul dintre o fotodiodă și electrolit [17].

V.3. Tipuri de celule PEC cu electrozi semiconductori

Una dintre cele mai generale clasificări ale celuleor PEC, independentă de mecanismul de producere a efectelor PEC este cea propusă de Archer

[11]. Conform acestei clasificări se disting următoarele tipuri de celule PEC :

A. *Celule PEC cu consum de reactivi.* Astfel de celule convertesc energia liberă a radiației electromagnetice în energie electrică, consumînd concomitent și o specie chimică sau mai multe din electrolit. Aparent, aceste celule PEC nu par să ofere avantaje dar o examinare puțin mai atentă și exemple simple arată utilitatea și interesul pe care-l prezintă. Astfel, dacă celulele de tip A consumă reactivi ieftini convertindu-i în produși utili, conversia propriu-zisă de energie trece ca scop pe locul secund. Un exemplu îl reprezintă celulele PEC care descompun apa (reactant ieftin) în hidrogen și oxigen (carburant + comburant). O astfel de celulă PEC interesează evident mai mult pentru producerea de lucru chimic decît electric și are capacitate intrinsecă de stocare a energiei convertite ca energie chimică.

B. *Celule PEC funcționînd în regim fotoregenerativ continuu.* Astfel de celule păstrează invariantă compoziția globală a sistemului convertizor dar prin reacții fotochimice în electrolit sau pe electrozi sau procese mixte: fotoionizare și reacții redox la interfața electrod semiconductor-electrolit, produc transformări redox care sînt inversul celor spontane. În limitele deja discutate și foarte nevralgice ale reversibilității practice a acestor reacții : cea indusă sau activată fotochimic și cea spontană, aceste celule PEC se comportă ca dispozitive ce furnizează energie electrică continuu consumînd energie luminoasă. Ele nu au capacitate de stocare deoarece produșii procesului activat fotochimic nu sînt stabili și nu pot fi separați din mediul de reacție. Acest tip de celule PEC poate fi considerat echivalentul fotoelectrochimic al celulelor fotovoltaice.

C. *Celulele PEC funcționînd în regim fotoregenerativ ciclic.* Acestea sînt similare celor de tip B cu singura diferență că posedă capacitate de stocare. Funcție de vitezele etapei activitate fotochimic, de încărcare, respectiv a reacției spontane inverse și de regimul de încărcare se subdivid în : celule PEC cu încărcare în circuit deschis și celule PEC cu încărcare în circuit închis. Primele se comportă ca fotoacumulatori, transformînd energia luminoasă în energie chimică fără debitare de energie electrică. Această energie este stocată pe timp limitat după care este eliberată sub formă de energie electrică, sistemul revenind la compoziția inițială. Al doilea tip de celule C furnizează și energie electrică în timpul etapei de încărcare. În acest caz gradul de stocare al energiei luminoase ca energie chimică este dependent de solicitările electrice din circuitul exterior.

O altă clasificare [4c] are în vedere variația entalpiei libere în electrolit, ΔG, în urma aportului de energie liberă a radiației excitatoare. Conform acestei clasificări se pot distinge următoarele tipuri de celule PEC :

D. *Celule PEC pentru care* $\Delta G = 0$. Acestea convertesc energia luminoasă în energie electrică fără modificări chimice aparente în electrolit. Ele mai poartă denumirea de *celule electrochimice fotovoltaice.*

Scanned with OKEN Scanner

E. *Celule PEC pentru care* $\Delta G \neq 0$. Acestea sînt cunoscute sub denumirea generică de *celule fotoelectrosintetice* și convertesc energia luminoasă astfel încît afectează reacțiile chimice. Celulele de tip E se subdivid în :

F. *Celule fotoelectrosintetice endoenergetice* ($\Delta G > 0$), care convertesc energia luminoasă și o stochează ca energie chimică în reacții endoenergetice. Exemplul tipic îl constituie celulele de fotoelectroliză a apei la H_2 și O_2.

G. *Celule fotoelectrosintetice exoenergetice* ($\Delta G < 0$), care convertesc energia luminoasă furnizînd-o ca energie de activare pentru reacții exoenergetice. Exemplu : reacția foto-Kolbe de decarboxilare activată fotochimic a unor acizi monocarboxilici saturați în celule PEC.

Această clasificare este similară celei a lui Bard [9], singura diferență fiind termenul de *fotoelectrocatalitic* pe care acesta îl acordă celulelor de tip G.

Alte clasificări [17, 29, 7b, 4b] iau în considerare practic numai principalele tipuri de procese electrochimice sau sistemele particulare ce pot fi utilizate în celulele PEC, de exemplu : fotoelectroliza apei.

Personal, punctul de vedere al lui Nozik [4c] ni se pare cel mai substanțial, prima casificare [11], putînd fi extrasă din clasificarea lui Nozik prin particularizări ale modului de funcționare al PEC.

Figura V—6 ilustrează cele trei moduri D, F, G de funcționare a celulelor PEC. La funcționarea în regim fotovoltaic, celula PEC a), nu necesită decît un cuplu redox caracterizat de viteze mari de transfer de sarcină la electrozi și care funcționează ca un releu de electroni. Funcționarea în regim fotoelectrosintetic, celula PEC b), necesită membrane separatoare și două cupluri redox care preiau și stabilizează sarcinile pe care energia liberă a luminii absorbite în semiconductor le pompează în circuitul celulei. În acest mod sistemele redox efectuează transformări în sensul creșterii ΔG global. Funcționarea în regim fotoelectrosintetic exoenergetic c) nu mai necesită membrană separatoare deoarece reacția care este activată are $\Delta G < 0$. Toate trei tipurile de celule PEC extrag energia necesară din energia liberă a radiației luminoase absorbite, ca potențiale de reducere,

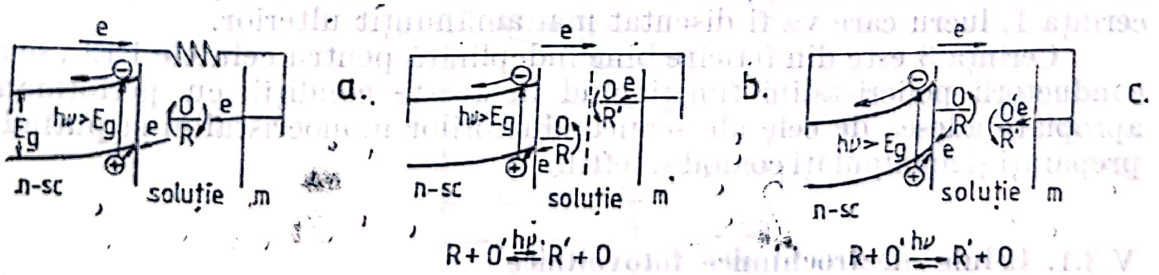


Fig. V—6. — Principalele moduri de funcționare ale dispozitivelor PEC pentru electrozi semiconductori de tip n. Săgețile lungi indică sensul reacției spontane ($\Delta G < 0$) [9].
a. fotovoltaic ; b. fotoelectrosintetic-endoenergetic ; c. fotoelectrosintetic exoenergetic.

respectiv de oxidare ale electronilor și găurilor. Exemple tipice pentru a) sînt celulele fotovoltaice :

$$n\text{-}TiO_2/NaOH, O_2/Pt \text{ și } n\text{-}CdS/S^{2-}, S_x^{2-}/Pt.$$

Exemple tipice pentru b) sînt celulele fotoelectrosintetice: $SrTiO_3/H_2O/Pt$ sau n-$TiO_2/OH^-/H^+/Pt$ pentru fotoelectroliza apei. Exemplu tipic pentru c) este celula *fotoelectrocatalitică*:

$$n\text{-}TiO_2/CH_3COOH,\ CH_3CN/Pt$$

Similarele celulelor PEC prezentate în figura V—6 utilizînd electrozi semiconductori de tip p sînt mai rar întîlnite dar au putut fi totuşi realizate [30].

Realizarea unor celule PEC practice, cu şanse de utilizare într-un viitor apropiat, reclamă satisfacerea unor condiţii de regulă contradictorii care, cel puţin în limite acceptabile, pot fi conciliate prin alegerea atentă sau găsirea unor noi materiale semiconductoare şi sisteme redox:

1) stabilitate pe termen lung a electrodului semiconductor, a contraelectrodului şi a electrolitului;

2) înaltă eficienţă a conversiei de energie (randament cuantic apropiat de unitate, o valoare a lărgimii de bandă interzisă care să asigure utilizarea unei fracţiuni mari a spectrului solar, randament maxim de tensiune etc.);

3) materiale ieftine, cost de realizare şi instalare redus, cheltuieli minime de întreţinere.

Cerinţa nr. 1 este relativ uşor de realizat pentru sistemul redox, cel puţin în unele cazuri (fotoelectroliza apei) în care consumul unui reactant ieftin este chiar scopul funcţionării celulei PEC. Deşi Gerischer [17] arată că a obţinut rezultate bune utilizînd contraelectrozi de carbon, consideră pentru moment aproape indispensabilă utilizarea unor contraelectrozi inerţi semitransparenţi de metale platinice. Se poate realiza astfel condiţia reducerii căderii ohmice interioare celulelor PEC prin apropierea contraelectrodului de electrodul semiconductor şi totodată stabilitatea electrochimică a contraelectrodului. În măsura în care sînt stabili în condiţiile de lucru, utilizarea electrozilor semiconductori transparenţi de SnO_2 dopat [31] (produse comerciale NESA şi NESATRON) ar reduce costul excesiv datorat folosirii Pt sau Au pentru contraelectrozi. Dificultatea cea mai mare o constituie găsirea unui semiconductor stabil şi care să satisfacă cerinţa 2.

Cerinţa 2 poate fi realizată deoarece există materiale semiconductoare avînd aceste calităţi dar aceasta intră în contradicţie flagrantă cu cerinţa 1, lucru care va fi discutat mai amănunţit ulterior.

Cerinţa 3 este din fericire bine îndeplinită pentru celulele PEC, semiconductorii policristalini funcţionînd în aceste condiţii cu performanţe apropiate adesea de cele ale semiconductorilor monocristalini şi putînd fi preparaţi şi manipulaţi comod şi ieftin.

V.3.1. Celule electrochimice fotovoltaice

Modul de funcţionare al acestor celule, ilustrat în figura V—6a necesită înainte de toate o bună stabilitate şi reversibilitate a cuplurilor redox din electrolit şi apoi o viteză mare a proceselor de transfer de sarcină la electrozi. Tensiunea maximă în gol, $V_{oc}(max)$ a acestor celule PEC este dată de relaţia [9]:

$$V_{oc}(max) = V_{redox} - V_{fb} \approx (E_c - E_{redox})/e \qquad (V-3,1)$$

Cele mai vechi celule de acest tip sînt cele cu fotoanod de n-TiO_2 policristalin depus prin evaporare chimică și funcționînd în medii acide sau alcaline [32]. Ele dezvoltă tensiuni în gol $V_{oc} = 0{,}89$ V și ating randamente de putere, $\eta_e = 1-2\%$, dată fiind valoarea excesiv de mare a lui E_g pentru TiO_2 și anume ~ 3 eV. Au fost construite și celule cu fotoanozi de n-α-Fe_2O_3 ($E_g \sim 2$ eV) și cupluri redox O_2/H_2O sau I_3^-/I^- [33], avînd efi-

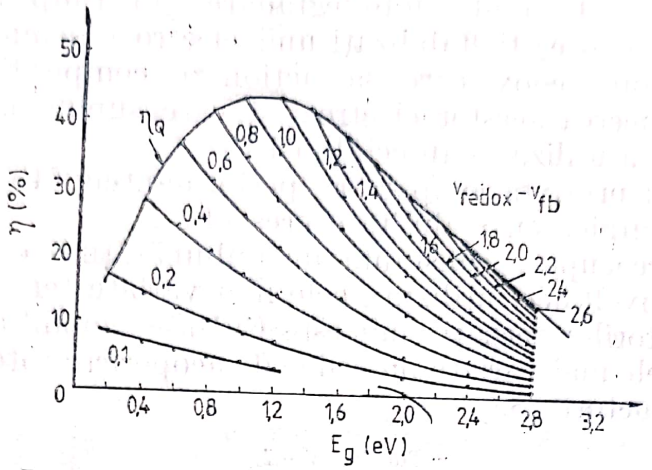


Fig. V—7. — Eficiențele termodinamice maxime în circuit deschis ale conversiei energiei solare (AM 1) pentru celule PEC fotovoltaice la diferite valori ale E_g și V_{oc} [9, 35].

ciențe η_Q mai mari. Cele mai bune rezultate de început s-au obținut pentru celule PEC cu electrozi de n-CdX (X = S, Se, Te) sau n-GaAs și cuplurile redox S^{2-}/S_x^{2-} și Se^{2-}/Se_2^{2-} [34, 37], în care au fost obținute valori $\eta_e \sim 9\%$.

Valorile maxime ale eficiențelor η ale celulelor PEC fotovoltaice pentru diferite valori ale E_g și V_{oc} (max) sînt prezentate în figura V—7 [9, 35]. Din figură rezultă că cele mai bune eficiențe η corespund domeniilor $0{,}6 \leqslant E_g \leqslant 1{,}7$ eV și $0{,}6 \leqslant \Delta V_{sc} \leqslant 2{,}0$ V.

O analiză detaliată a eficiențelor η_e ale acestor celule PEC fotovoltaice a fost efectuată de Gerisher [38]. În mod normal $\eta_e < \eta_Q$, datorită pierderilor rezistive în semiconductor și soluție (η_{i_φ}), supratensiunilor la contraelectrod și valorii subunitare a randamentului cuantic de fotoionizare.

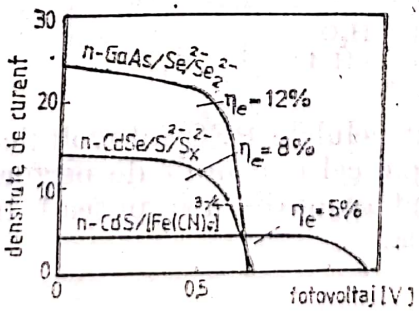


Fig. V—8. — Curbele de tensiune-curent și randamentele de putere maxime ale unor celule PEC fotovoltaice [7, 39, 40].

Randamentele de putere η_e ale acestor celule PEC se obțin similar cu cele ale celulelor fotovoltaice cu joncțiune semiconductor-semiconductor, din caracteristicile de putere ale acestora. Un exemplu este pre-

Scanned with OKEN Scanner

zentat în figura V—8 [7b, 39, 40]. În curbele tensiune-curent din figură sînt marcate cu săgeți condițiile în care randamentele η_e sînt maxime. Aceste condiții trebuie avute în vedere atunci cînd se aleg valorile rezistențelor de sarcină sau alte caracteristici ale consumatorilor de energie electrică astfel obținută.

În condiții de laborator au fost obținute eficiențe de pînă în 13% dar încă nu au fost construite celule PEC fotovoltaice tehnice. Problema esențială rămîne înainte de toate fotodegradarea în timp a materialelor. Au putut cu toate acestea fi stabilizați unii electrozi semiconductori prin alegerea unor cupluri redox care să acționeze competitiv cu fotooxidarea sau fotoreducerea acestor electrozi și care suplimentar prezintă și bune performanțe la utilizarea în celule PEC.

Tabelul V—1 prezintă comparativ performanțele [4b, 41, 42] cîtorva celule PEC fotovoltaice cu stabilitate crescută.

Există o preocupare constantă de îmbunătățire a caracteristicilor celulelor PEC fotovoltaice, utilizînd cele mai variate tehnici, de la adoptarea semiconductorilor ternari cum este $CuInSe_2$, modificarea cuplurilor redox și pînă la cele mai variate procedee de acoperiri protectoare ale electrozilor semiconductori [8c].

Tabelul V—1

Performanțele unor celule PEC fotovoltaice stabilizate [4b, 41, 42]

Celulă PEC	Electrolit	E_g (eV)	V_{oc} (max) (V)	η_e (%)
n-CdS/ $Fe(CN)_6^{4-/3-}$	H_2O pH 13	2,5	1,0	5
n-CdS/ (S_n^{2-}/S^{2-})	H_2O pH 14	2,5	0,8	5
n-CdSe/ (S_n^{2-}/S^{2-})	H_2O pH 14	1,6	0,6	7
n-GaAs/ Se_n^{2-}/Se^{2-})	H_2O pH 14	1,4	0,65	12
p-GaAs/ (Eu^{2+}/Eu^{3+})	H_2O pH 1	1,4	0,7	—
p-MoS_2/ (Fe^{2+}/Fe^{3+})	H_2O pH 1	1,75	—	—

Deși pînă în prezent celulele PEC fotovoltaice nu au reușit să intre în uz curent, ele se apropie cel mai mult de performanțele celulelor fotovoltaice propriu-zise, avînd avantajul de a putea fi în viitorul apropiat mult mai ieftine decît acestea.

V.3.2. Celule fotoelectrochimice cu stocare redox de energie

Această categorie de celule P EC diferă de cele pur fotovoltaice exclusiv prin capacitatea lor de stocare de mai lungă sau scurtă durată. Ele se comportă ca niște fotoacumulatori, con vertind energia luminoasă și stocînd-o ca ener-

Scanned with OKEN Scanner

gie a cuplurilor redox din electrolit. Condiția care le diferențiază de cele de tip fotovoltaic este revenirea lentă pur termică a cuplurilor la starea dinaintea iluminării. Această revenire este mult accelerată de efectuarea de lucru electric în exteriorul celulei PEC. Figura V—6b indică faptul că

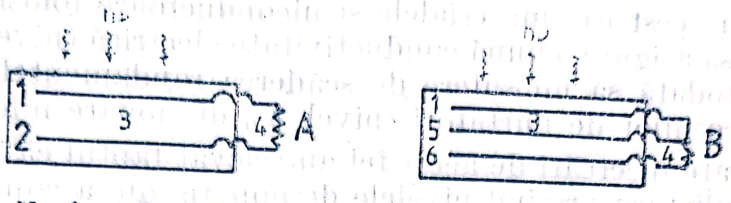


Fig. V—9. — Configurații de celule PEC cu stocare [44].
A — sistem cu doi electrozi (sensul curentului sub iluminare este invers celui de întuneric);
B — sistem de trei electrozi (sensul curentului este același la iluminare cu cel de întuneric).
1 — fotoelectrod semiconductor; 2 — electrod de stocare; 3 — soluție S_2^{2-}/S^{2-}; 4 — rezistență de sarcină; 5 — electrod de stocare; 6 — contraelectrod inert.

astfel de celule PEC necesită membrane separatoare ale compartimentelor anodice și catodice pentru a preveni reacția pur termică a cuplurilor redox și deci descărcarea în gol a celulei.

Exemple de astfel de celule PEC sînt cele care funcționează cu fotoelectrozi: *n*-CdS, *n*-CdSe în electroliți conținînd concentrații mari de cupluri redox S_x^{2-}/S^{2-} sau Se_2^{2-}/Se^{2-} [36, 43, 44].

Schemele constructive de principiu ale unor astfel de celule PEC cu stocare comportă sisteme cu doi sau trei electrozi, așa cum rezultă și din figura V—9 [44]. În sistemul cu doi electrozi celula PEC funcționează cu un singur contraelectrod cu funcție de stocare. În sistemul cu trei electrozi se utilizează energia electrică stocată prin circulația curentului numai între contraelectrodul de stocare și cel inert, evitîndu-se solicitarea fotoelectrodului semiconductor. Gerisher [45] a arătat că astfel de sisteme pot atinge eficiențe de conversie de stocare $\eta_c \sim 6-7\%$ dar avînd dezavantajul de a nu putea debita energia stocată decît sub diferențe de potențial mici (0,5—0,7 V) deoarece nu pot fi înseriate convenabil.

O variantă tentantă a celulelor PEC de tip pur fotovoltaic sau cu stocare este obținerea de fotopotențiale mult mărite prin utilizarea celulelor cu doi fotoelectrozi semiconductori, a căror schemă de principiu este prezentată în figura V—10. Schema de funcționare, altminteri pe semicelule

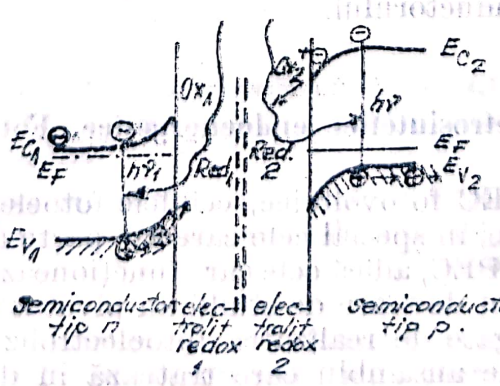


Fig. V—10. — Schema de funcționare a unei celule PEC cu stocare ce utilizează o combinație de fotoelectrozi semiconductori de tip *n* și tip *p* (fotoanod și fotocatod) [4b].

deja cunoscute, prevede de fapt realizarea conversiei PEC printr-un proces global bifotonic, ceea ce creează premisele unei eficienţe mari de tensiune η_{V_0} a celulei cu doi fotoelectrozi. Într-o astfel de celulă nu se mai utilizează contraelectrozi metalici pentru reacţia de reducere respectiv oxidare dar în acest caz materialele semiconductoare folosite trebuie astfel alese încît să asigure o bună conductivitate electrică (nivel N_D de dopare mare) dar totodată să nu sufere de scăderea randamentelor cuantice de formare a perechilor de purtători (nivel N_D de dopare mic) [46, 47, 48].

Din păcate încercări de acest fel au relevat faptul că împăcarea condiţiilor contradictorii privind nivelele de dopare nu a condus la un compromis care să le asigure valori ale lui η_e mai mari decît ale celor mai bune celule PEC cu stocare utilizînd un singur fotoelectrod semiconductor, adică 5—7%.

V.3.3. Celule fotoelectrochimice exoenergetice (fotocatalitice)

Astfel de celule PEC servesc pentru a furniza de regulă energia de activare necesară unor reacţii posibile termodinamic. Construcţia lor este similară cu a celulelor PEC fotovoltaice sau cu stocare, singura diferenţă fiind natura electrolitului. Astfel, celule PEC standard cu electrozi semiconductori de n-TiO_2 au fost utilizate la oxidarea CN^- şi CH_3COO^- [49, 50], la oxidarea I^- la I_2 [49], precum şi la oxidarea alcoolilor şi a altor substanţe organice [49, 51—53]. Cea mai cunoscută este evident realizarea reacţiei foto-Kolbe [49].

Celulele PEC fotocatalitice pot fi de asemenea considerate ca celule de combustie fotoactivate, în care un produs rezidual cum este ionul CH_3COO^- sau în perspectivă substanţe organice provenite din apele reziduale sau din biomasă sînt fotooxidate pe fotoanozi semiconductori în celule cu catod de oxigen convenţional. Rezultă că aplicaţiile de purificare a apelor reziduale, de exemplu cu celule de tip fotocatalitic sînt mai importante decît producerea propriu-zisă de energie electrică. Astfel de procese sînt mai bine conduse în sisteme microfotocatalitice, aşa cum se va menţiona ulterior, principiul funcţionării acestor sisteme fiind însă acelaşi cu cel al celulelor PEC fotocatalitice. Utilizarea lor este cu atît mai tentantă cu cît procesele de fotooxidare a substanţelor organice pe anozii de material semiconductor de tip n asigură o protecţie eficientă împotriva fotocoroziunii semiconductorului.

V.3.4. Celule fotoelectrosintetice endoenergetice. Fotoelectroliza apei

Alături de celulele PEC fotovoltaice, celulele fotoelectrosintetice au fost cel mai intens studiate, în special cele care fac parte din categoria A menţionată în clasificarea PEC, adică cele care funcţionează cu consum de reactanţi. Numărul extrem de mare de studii au pivotat aproape exclusiv în jurul problemelor legate de realizarea fotoelectrolizei apei. Menţionăm doar cîteva lucrări de ansamblu care tratează în detaliu problema, iar cititorul interesat va găsi în ele un bogat material bibliografic. Acestea sînt lucrările lui Gerisher [17, 7b], Bard [9], Nozik [4b], Heller [8b]. O informare detaliată asupra posibilităţilor de fotoelectroliză cu celule PEC

Scanned with OKEN Scanner

în scopul obținerii H_2 este prezentată și în colecția Hydrogen Energy Progress [54], ca și în lucrările conferințelor internaționale de conversie și stocare de energie solară, dintre care ultima a avut loc recent la Tokio.

Din punct de vedere istoric prima celulă de fotoelectroliză a fost realizată de Fujishima și Honda [55], punînd în valoare observațiile proprii precum și ale altor cercetători privind degajarea de oxigen, la iluminarea cu radiații ultraviolete, a semiconductorului n-TiO_2 [56]. Ei au observat că la iradierea cu lumină avînd $\lambda \leqslant 405$ nm ($E_g \sim 3$ eV), într-o celulă de studiu al efectului PEC al semiconductorului n-TiO_2, curentul anodic se datorează degajării O_2 pe electrodul semiconductor. Acest curent începea să apară la potențiale de $\sim -0{,}5$V, mult mai negative decît cele necesare reducerii și degajării H_2 la pH-ul de lucru. Observația a condus pe autori la elaborarea celulei de fotoelectroliză prezentată în figura V—11.

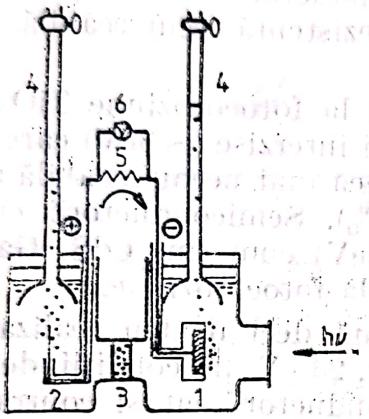


Fig. V—11. — Diagrama schematică a celulei PEC de fotoelectroliză a lui Honda [55]:
1 — electrod n — TiO_2; 2 — electrod de Pt; 3 — diafragmă; 4 — biurete de gaz; 5 — rezistență de sarcină; 6 — voltmetru.

Această schemă de principiu a celulei de fotoelectroliză a lui Honda este ilustrativă pentru practic toate celulele de același tip realizate ulterior.

Procesele care conduc la obținerea H_2 și O_2 prin fotoelectroliză au fost considerate a fi următoarele:

$$TiO_2 + 2h\nu \longrightarrow 2e^- + 2h^+ \qquad (V-3{,}2)$$

$$2h^+ + H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+(TiO_2) \qquad (V-3{,}3)$$

$$2e^- + 2H^+ \longrightarrow H_2(Pt) \qquad (V-3{,}4)$$

Eficiența procesului a fost evaluată ca $\eta_s \sim 0{,}1$ iar semiconductorul a prezentat o excelentă stabilitate, neputînd fi detectate urmele de Ti din soluția fotoelectrolizată.

Stabilitatea semiconductorului a fost explicată inițial prin tăria legăturii covalente a Ti în rețeaua cristalină a TiO_2, spre deosebire de cazul altor semiconductori, ZnO și CdS [15, 57]. Ulterior, explicația a fost căutată în lumina cineticii reacțiilor de electrod.

Atracția cercetătorilor pentru fotoelectroliza apei este justificată nu numai de calitățile de combustibil înalt energetic și nepoluant al H_2 sau de faptul că acesta poate fi utilizat cu ușurință în pilele de combustie pentru producerea de energie electrică, ci și de faptul că fotoelectroliza realizează într-o singură etapă ceea ce celulele solare fotovoltaice și electro-

lizoarele clasice realizează în două etape. Deşi părerile unor specialişti autorizaţi cum este Gerisher [17,7b] înclină către ultima variantă, a sistemului în două etape, este incontestabil faptul că în cazul iradierii solare cuplarea convertizor cuantic — electrolizor este o problemă dificil de realizat şi mai ales de optimizat. Mai mult, apa este o substanţă modest de stabilă din punct de vedere electrochimic, ea necesitind numai 1,23V tensiune de descompunere în condiţii de echilibru termodinamic iar majoritatea semiconductorilor avînd lărgimea benzii interzise mai mare, valoarea de 1,23eV este situată practic în regiunea de maximă eficienţă a convertizorilor cuantici (capitolul I). Au fost efectuate numeroase încercări pentru găsirea unui sistem eficient de fotoelectroliză a apei, utilizînd semiconductori cu $E_g < 3$eV [58,59] dar nu au fost obţinute rezultate semnificative. În sine dificultatea realizării unui sistem eficient de fotoelectroliză rezidă, după cum au arătat numeroşi cercetători, aproape exclusiv în găsirea unui electrod semiconductor care să poată îmbina o lărgime de bandă medie ($\sim$2eV) cu o rezistenţă remarcabilă la fotocoroziune [60].

Astfel semiconductorii foarte stabili la fotocoroziune TiO_2, $SrTiO_3$ sînt handicapaţi de lărgimea mare a benzii interzise ($\sim$3eV) care plasează domeniul de răspuns al acestora în zona cea mai neconvenabilă a eficienţelor de conversie ($\lambda \leqslant 400$ nm; $\eta_c \sim 0{,}1\,\%$). Semiconductorii cu lărgime de bandă interzisă convenabilă (1,5 — 2,2eV) cum sînt CdS, GaAs, InP, CdSe, α-Fe_2O_3 sînt prea puţin rezistenţi la fotocoroziune.

Condiţiile de ordin energetic reclamă deci pentru realizarea fotoelectrolizei apei o cheltuială de numai 1, 23 eV în condiţii de echilibru termodinamic. Din nefericire atît semiconductorii cît şi contraelectrozii metalici comuni sînt caracterizaţi de supratensiuni destul de mari de degajare a H_2 şi respectiv O_2. Chiar în condiţii bune trebuie prevăzut un supliment energetic de minimum 0,5 eV pentru învingerea supratensiunilor de degajare a H_2 şi O_2 şi de minimum 0,2 eV pentru pierderile de energie la separarea sarcinilor. Cum întotdeauna energia liberă a purtătorilor de sarcină este inferioară cu 15—30 % valorii lui E_g, rezultă imediat pentru materialul semiconductor utilizat ca fotocatod sau mai ales fotoanod o valoare a lărgimii benzii interzise $2{,}1 \leqslant E_g \leqslant 2{,}4$ eV.

Condiţia de ordin brut energetic nu este singura care se impune materialului semiconductor. A fost arătată în paragraful V—2 condiţia ca ambele cupluri ale unui sistem redox să fie implicate în efectul PEC (relaţia (V—2, 14)). Aceasta echivalează cu situarea foarte potrivită a potenţialelor redox ale cuplurilor implicate între limitele VB şi CB ale semiconductorului utilizat pentru conversie. În cazul particular al fotoelectrolizei apei această cerinţă este foarte clar ilustrată de figura V—12. Figura V—13 prezintă condensat situaţia reciprocă a potenţialelor redox de descompunere a apei şi poziţiile capetelor de bandă pentru diverşi semiconductori în contact cu electroliţi în soluţie apoasă la pH-ul de neutralitate [7b].

Figura V—13 arată faptul că toţi semiconductorii prezentaţi sînt capabili să oxideze apa dar numai TiO_2, $SrTiO_3$, Nb_2O_5, SiC, CdS şi GaP pot realiza şi reducerea apei la H_2.

Utilizarea materialelor oxidice cu E_g mare nu a permis pînă în prezent realizarea unor eficienţe $\eta_c \geqslant 1\,\%$ chiar în condiţiile în care au fost

Scanned with OKEN Scanner

obținute fotosensibilizări. Atît CdS cît și GaP sînt foarte sensibile la fotocoroziune în lipsa unor cupluri redox adecvate S_x^{2-}/S^{2-}; Se_2^{2-}/Se^{2-}; Fe^{2+}/Fe^{3+}; I^-/I_2 care însă împiedică obținerea H_2 prin reducerea apei.

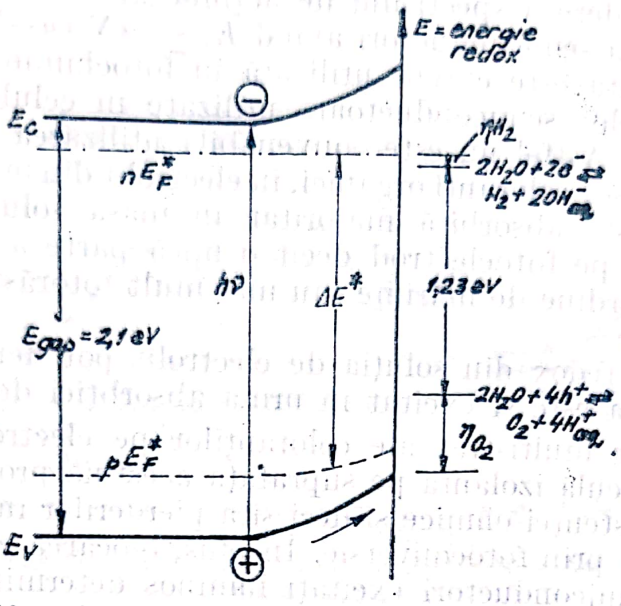


Fig. V—12. — Condițiile optime pentru fotoelectroliza apei cu un semiconductor de tip n; η — supratensiune [7b].

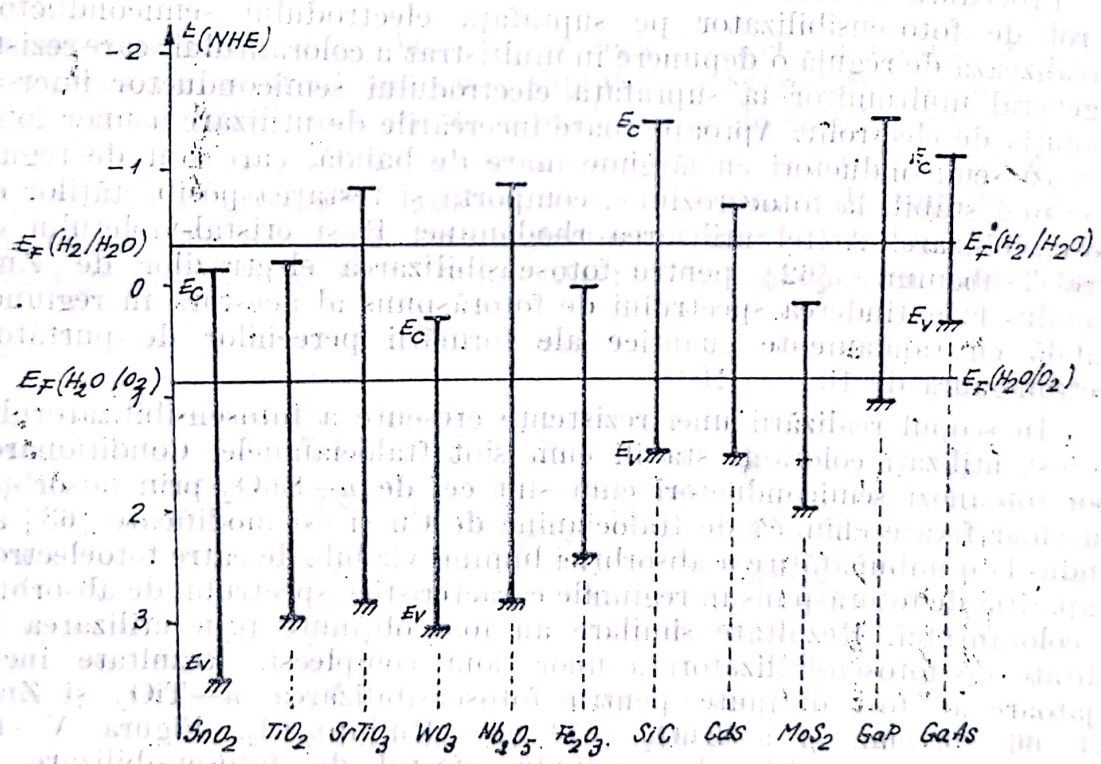


Fig. V—13. — Pozițiile capetelor de bandă ale diverșilor semiconductori în contact cu soluții apoase de electroliți la pH 7 [7b].

Figura V—13 relevă cîteva direcții importante în cercetarea și elaborarea unor sisteme eficiente de fotoelectroliză a apei:

1) fotosensibilizarea electrozilor semiconductori,
2) utilizarea injecției de electroni netermalizați,
3) deplasarea capetelor de bandă interzisă,

Scanned with OKEN Scanner

4) cataliza degajărilor de H_2 și O_2 la electrozi,
5) utilizarea sistemelor cu doi fotoelectrozi semiconductori,
6) electroliza fotoasistată.

1. *Fotosensibilizarea electrozilor semiconductori.* Este cel mai vechi procedeu de extindere a spectrului de acțiune al celulelor PEC de fotoelectroliză cu anozi semiconductori avînd $E_g \sim 3$eV ($n-TiO_2$, $n-SrTiO_3$, $n-ZnO$). Procedura este curent utilizată în fotochimie dar natura particulară a sistemelor semiconductoare utilizate în celulele PEC impune restricții specifice. Astfel nu este convenabilă utilizarea soluțiilor de pigmenți, cel mai adesea coloranți organici, în electrolit din mai multe motive:

a) lumina este absorbită majoritar în masa soluției de electrolit și nu mai ajunge pe fotoelectrod decît o mică parte a acesteia, scăzînd cu pînă în două ordine de mărime sau mai mult fotorăspunsul electrodului semiconductor;

b) cuplurile redox din soluția de electrolit pot denatura colorantul mai ales că acesta este și excitat în urma absorbției de lumină;

c) depunerile multistrat ale coloranților pe electrodul semiconductor creează o peliculă izolantă pe suprafața acestuia producînd o creștere apreciabilă a rezistenței ohmice și deci și a pierderilor inerente de energie electrică obținută prin fotoconversie. În plus, blocarea circulației găurilor din fotoanozii semiconductori excitați luminos determină o intensificare a procesului de fotocoroziune al acestora.

Procedura clasică de fotosensibilizare este adsorbția coloranților cu rol de fotosensibilizator pe suprafața electrodului semiconductor. Se realizează de regulă o depunere în multistrat a colorantului, care rezistă în general mulțumitor la suprafața electrodului semiconductor imersat în soluția de electrolit. Aproape toate încercările de utilizare a unor fotoelectrozi semiconductori cu lărgime mare de bandă, care sînt de regulă și cei mai stabili la fotocoroziune, comportă și testarea posibilităților de fotosensibilizare. Astfel utilizarea rhodaminei B și cristal-violetului de către Tsubomura [62] pentru fotosensibilizarea electrozilor de ZnO a condus la extinderea spectrului de fotorăspuns al acestora în regiunea vizibilă cu randamente cuantice ale formării perechilor de purtători electron-gaură de $10^{-5} - 10^{-2}$.

În scopul realizării unei rezistențe crescute a fotosensibilizatorului au fost utilizați coloranți stabili cum sînt ftalocianinele. Condiționarea unor fotoanozi semiconductori cum sînt cei de $n-SnO_2$ prin adsorbție sau chiar fixare chimică de ftalocianine de Cu și Co modificate [63] au condus la o îmbunătățire a absorbției luminii vizibile de către fotoelectrod și apariția de fotorăspuns în regiunile caracteristice spectrului de absorbție al colorantului. Rezultate similare au fost obținute prin utilizarea în calitate de fotosensibilizatori a unor ioni complecși. Rezultate încurajatoare au fost obținute pentru fotosensibilizarea $n-TiO_2$ și ZnO [64—66] precum și a RuO_2 [67] cu $[Ru(bip)_3]Cl_2$. Figura V—14 [66] prezintă cu titlu de exemplu efectul de fotosensibilizare al unor cianine asupra răspunsului electrodului semiconductor de ZnO comparativ cu spectrele de absorbție ale colorantului cianinic. Se observă o apariție de fotorăspuns a electrodului semiconductor în domeniul vizibil, urmărind îndeaproape alura spectrului de absorbție al colorantului, în special a celui adsorbit pe suprafața electrodului. În plus este evidentă o deplasare spre roșu a maximelor spectrului de fotorăspuns, foarte tentantă ca posibilitate de plasare a energiei de prag

Scanned with OKEN Scanner

a convertizorului cuantic către zona eficiențelor maxime η_Q de utilizare a energiei solare. Valorile foarte mici ale curentului ce poate fi extras în aceste condiții limitează drastic eficiența în cel mai larg sens a fotosensibilizării. Eficiența cuantică a fotosensibilizării va crește evident cu creșterea numărului de molecule de colorant pe unitatea de suprafață

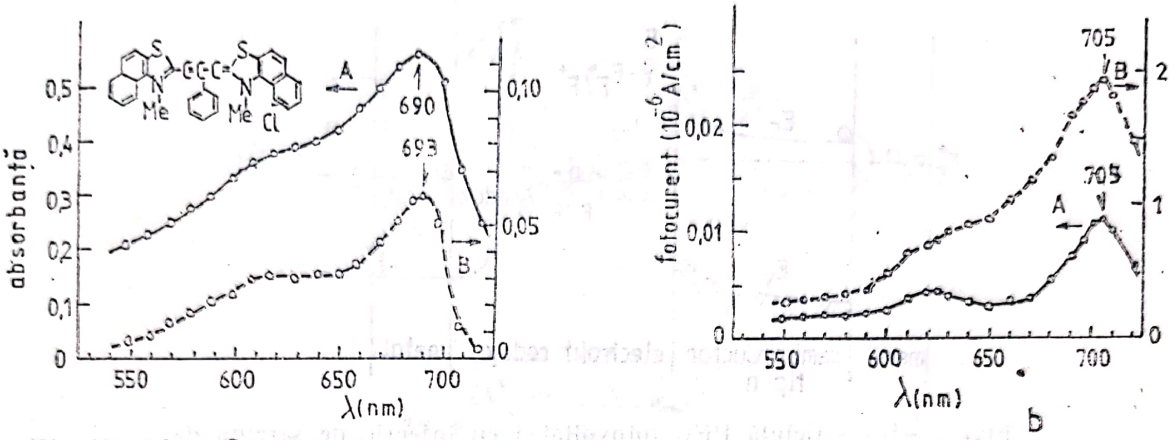


Fig. V—14. — Spectrele de absorbție ale colorantului (a) și spectrele de fotorăspuns ale electrodului de ZnO (b) [66].
(a) A — 5.10^{-4} M colorant în masa soluției de electrolit; B — strat de colorant adsorbit pe ZnO;
(b) A — fotocurent anodic la un potențial de electrod de 0,6V; B — fotocurent catodic la un potențial de electrod de — 0,6 V.

de semiconductor, atît datorită creșterii fracției de lumină absorbită în stratul de colorant adiacent suprafeței electrodului semiconductor, cît și probabilității crescute de captare a fotoelectronilor emiși de moleculele de colorant. În schimb, după cum s-a menționat la punctul c), curentul electric produs la fotoelectrod este micșorat substanțial de pierderile ohmice la interfața semiconductor/colorant/electrolit. Acest lucru este foarte bine ilustrat în figura V—15 [62] tot pentru fotoelectrodul

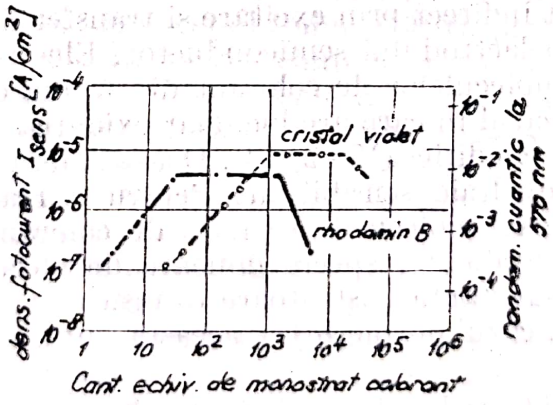


Fig. V—15. — Efectul concentrației colorantului adsorbit asupra eficienței fotosensibilizării electrodului semiconductor de ZnO și densității fotocurentului obținut [62].

semiconductor de ZnO sensibilizat cu coloranți. Așa cum reiese din figură, cantitatea de colorant reținut prin adsorbție nu trebuie să depășească echivalentul a circa 10 monostraturi.

Scanned with OKEN Scanner

Mecanismul fotosensibilizării este în esență injecția de electroni de la moleculele excitate electronic ale colorantului în banda de conducție (CB) a fotoelectrodului, cu oxidarea concomitentă a colorantului [61]. Injecția de electroni este posibilă doar dacă nivelul Fermi redox al cuplului colorant excitat/formă oxidantă de colorant este superior nivelu-

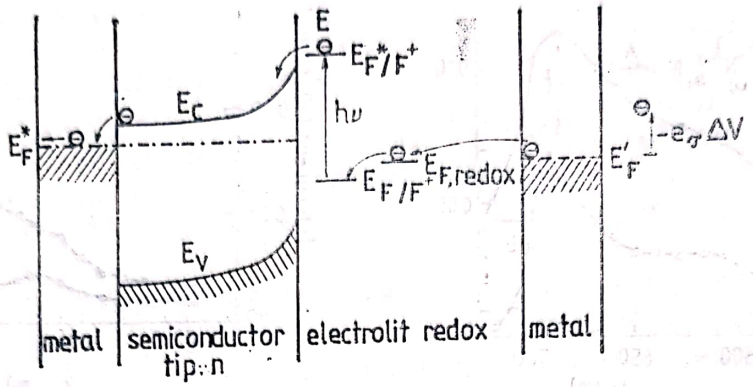


Fig. V—16. — Celulă PEC fotovoltaică cu injecție de sarcină de la moleculele excitate de colorant și autoregenerarea acestuia [7b].

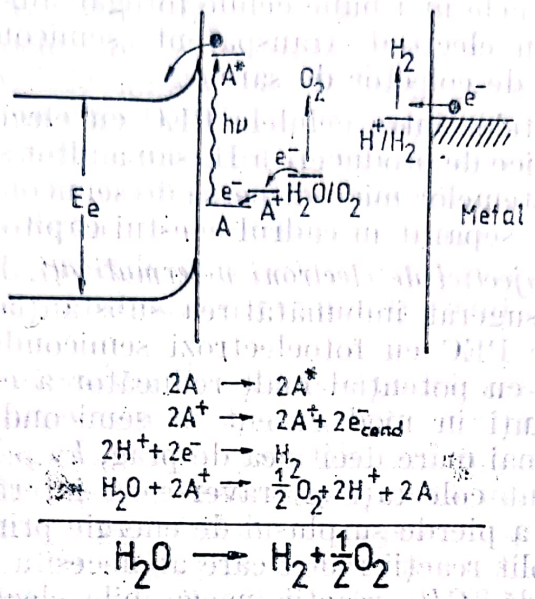
lui Fermi al semiconductorului sau mai exact dacă energia stării excitate a colorantului este superioară celei corespunzătoare limitei benzii de conducție a semiconductorului.

Rezultatul net al fotosensibilizării este pomparea de electroni ai colorantului în circuitul exterior al celulei PEC și oxidarea ireversibilă a moleculelor de colorant. Pentru efectuarea studiilor curente de fotosensibilizare, în mediul electrolitic al celulei PEC se introduc cupluri redox „de sacrificiu", donoare de electroni, pentru refacerea moleculelor inițiale de colorant la suprafața fotoelectrodului semiconductor.

Dispozitivele PEC cu electrozi sensibilizați care urmează să satisfacă cerințele unor convertizori practici necesită sisteme de autoregenerare a fotosensibilizatorului. Schema de principiu a unui astfel de dispozitiv este prezentată în figura V—16. Energia fotonului absorbit fotoionizează molecula de colorant indirect prin excitare și transfer de sarcină (electron) în banda CB a fotoelectrodului semiconductor. Electronii astfel obținuți servesc regenerării moleculelor de colorant din forma oxidată a acestuia. Este prezentat aici cazul în care are loc doar oxidarea anodică a colorantului cu respectarea condiției (V—2, 14). O astfel de celulă PEC funcționează în regim fotovoltaic sensibilizat. Pentru a realiza fotoelectroliza sensibilizată trebuie ca moleculele oxidate de colorant să fie regenerate tot în regim „de sacrificiu", specia donoare de electroni fiind însă de această dată nu o substanță costisitoare ci însuși reactantul ce urmează să fie descompus. În cazul obținerii H_2, această substanță donoare trebuie să fie apa.

Figura V—17 [4c] redă schema de principiu a funcționării unei celule PEC de fotoelectroliză sensibilizată cu autoregenerare a fotosensibilizatorului. A desemnează fotosensibilizatorul iar A^+ forma sa oxidată. Procesul ciclic de regenerare a fotosensibilizatorului pe seama oxidării apei este facilitat de transferul în sens unic al sarcinii electrice, celula PEC funcționînd ca o diodă redresoare. Conform reacțiilor asociate acestui tip de celulă PEC se asigură funcționarea sa continuă, reacția netă fiind descompunerea apei în H_2 și O_2.

O variantă relativ recentă a fotosensibilizării electrozilor semiconductori ai celulelor PEC, inclusiv a celor de fotoelectroliză este așa-numita *derivativizare* [4c] care nu este altceva decît o modificare substanțială a suprafeței electrodului semiconductor prin fixare chimică a moleculelor



$$2A \rightarrow 2A^*$$
$$2A^+ \rightarrow 2A^+ + 2e^-_{cond}$$
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
$$H_2O + 2A^+ \rightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2A$$
$$H_2O \rightarrow H_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$

Fig. V—17. — Schema de principiu a unei celule PEC de fotoelectroliză sensibilizată cu autoregenerare a fotosensibilizatorului [4c].

de colorant fotosensibilizator precum și a unor cupluri redox intermediare ce asigură o stabilizare în mai multe trepte a sarcinii pînă la cuplul redox principal din soluția de electrolit.

O astfel de prelucrare a suprafeței fotoelectrodului semiconductor are ca efect în principal creșterea stabilității la fotocoroziune, îmbunătățirea transferului de sarcină către sistemele redox din electrolit, extinderea spectrului de fotorăspuns al electrodului semiconductor către lungimi de undă mari și creșterea randamentelor cuantice ale formării și separării sarcinilor. Exemplul tipic este cel al îmbunătățirii performanțelor fotocatozilor de p—Si [68, 69]. În același context se situează și considerațiile teoretice ale lui Honda [70]. Nu trebuie însă uitat faptul evidențiat de Porter (§ I.5) că mărirea numărului de etape de transfer de energie asociată unor transportori dați conduce obligatoriu la pierderi ce se compun, afecînd uneori important eficiența globală a convertizorului de energie, fapt dealtminteri confirmat de experiență. Fotoelectrozii semiconductori obținuți prin procedee atît de elaborate nu au reușit încă să se impună prin eficiențe globale de conversie a energiei luminoase, ca alternative în construcția vreunui dispozitiv PEC practic de fotoelectroliză.

Merită credem menționat în mod deosebit un aspect important al proceselor de fotosensibilizare ale electrozilor semiconductori din celulele PEC și anume faptul că în condițiile fotosensibilizării, semiconductorul încetează de a mai fi convertizorul cuantic propriu-zis, cel puțin în domeniul spectrului de acțiune fotochimică al colorantului. El servește de fapt ca *releu* și *separator de sarcină*, putînd juca în esență același rol ca și asociatele moleculare, micelele și *cuplurile redox releu* utilizate la obținerea H_2 prin fotoliza apei (capitolele III, IV). Mai mult, celulele PEC cu electrozi semiconductori sensibilizați tind să se confunde ca principiu de

funcționare cu celulele PEC fotogalvanice ce vor fi tratate în capitolul VI, deoarece convertizorul cuantic nu mai este semiconductorul ci reacția fotochimică redox a colorantului fotosensibilizator. Privită astfel, celula PEC fotovoltaică a cărei schemă de funcționare este prezentată în figura V—16 este o celulă fotogalvanică în sensul definiției lui Calzaferri [8a]. Chiar și constructiv, cele mai bune celule fotogalvanice cunoscute pînă în prezent comportă un electrod transparent semiconductor, de regulă $n-SnO_2$, cu funcția de colector de sarcină.

Dispariția limitelor între celulele PEC cu electrozi semiconductori și sistemele fotochimice de producere a H_2 sau a altor substanțe utile apare pregnant în cazul sistemelor microdisperse de semiconductori în electrolit, caz care va fi tratat separat în cadrul acestui capitol.

2. *Utilizarea injecției de electroni netermalizați.* Relativ recent Nozik et al. [71, 75] au sugerat îmbunătățirea substanțială a randamentelor η_c ale dispozitivelor PEC cu fotoelectrozi semiconductori prin punerea în valoare ca specii cu potențial înalt reducător a electronilor fierbinți, netermalizați, obținuți în mod curent în semiconductori pentru orice radiație cu energie mai mare decît cea de prag, $h\nu > E_g$. Dacă acești purtători de sarcină sînt colectați și traversează interfața semiconductor-electrolit înainte de a pierde surplusul de energie prin termalizare, ei pot determina în electrolit reacții redox care ar necesita o poziție superioară a capătului de bandă *CB*, reacții inaccesibile electronilor termalizați. Condiția este ca separarea în cîmpul electric al regiunii de sarcină spațială, traversarea interfeței semiconductor electrolit și relaxarea în electrolit să fie caracterizate de o durată de timp τ mult mai mică decît durata de viață a electronilor netermalizați $\tilde{\tau}$, adică ceva mai puțin de 10^{-10} — 10^{-11} s.

În principiu, acest mod de punere a problemei specificat pentru cazul semiconductorilor de tip *n* poate fi transpus și pentru semiconductorii de tip *p* cu unele observații :

a) golurile pozitive au o mobilitate mai mică decît a electronilor deci durata separării în cîmp electric este mai mare decît o electronilor ;

b) este strict necesară existența unor procese redox în electrolit cu timpi de viață extrem de mici, $\sim 10^{-10}$ s ; foarte puține reacții pot îndeplini această condiție.

3. *Deplasarea capetelor de bandă interzisă.* Procedura a fost imaginată plecînd de la fenomenul observat în cazul unor semiconductori ca Si, GaAs și $MoSe_2$ [4c, 8b, 73, 74] care produceau efecte PEC în condiții în care restricția (V—2,14) nu mai era satisfăcută.

Astfel în prezența unor cupluri redox cu care în mod normal nu trebuiau să reacționeze, purtătorii minoritari de sarcină se comportau ca și cum ar fi fost livrați sub potențiale mai negative (electroni), respectiv mai pozitive (găuri). Explicația fenomenului pare să rezide în *fixarea* nivelului Fermi al semiconductorului de către stările de suprafață ale semiconductorului, iar acestea la rîndul lor să fie dependente ca poziție energetică de potențialul oxidoreducător al cuplurilor redox din soluția de electrolit. Deplasarea nivelului de energie al stărilor de suprafață ar atrage în acest caz translatarea capetelor de bandă interzisă de la interfața semiconductor-electrolit fără modificarea încurbării acestora. Fenomenul, în măsura în care poate fi controlat prin intermediul cuplurilor redox din electrolit, ar putea compensa de exemplu deficitul de potențial

Scanned with OKEN Scanner

reducător al electronilor furnizați de substanțe semiconductoare foarte tentante tehnologic, cum sînt de exemplu α—Fe_2O_3 și MoS_2. Din păcate fenomenul este pregnant în cazul semiconductorilor cu bandă interzisă foarte îngustă pentru care se produc chiar inversiuni ale încurbării capetelor de bandă.

4. *Cataliza degajărilor H_2 și O_2.* Eficiențele scăzute de conversie η_c în procesul de fotoelectroliză se datoresc printre altele și supratensiunilor mici de descărcare ale ionilor pe electrozii semiconductori. Acoperirea fotocatozilor cu filme foarte subțiri (transparente) de metale inerte din familia metalelor platinice asigură o scădere apreciabilă a acestor supratensiuni prin efectul de catalizare a descărcării și degajării H_2 și O_2. Astfel realizarea fotocatozilor p—InP(Pt); p—InP(Rh); p—InP(Ru) [8b] scade substanțial pierderile energetice în fotoelectroliză. Efecte similare are și adsorbția unor ioni metalici cum este cazul Ag^+ pe suprafața fotoelectrozilor.

5. *Utilizarea sistemelor cu doi fotoelectrozi semiconductori.* Procedura este generală și cunoscută de la celulele PEC cu stocare de energie ca energie redox. Fără îndoială că în cazul ambilor fotoelectrozi luminați diferența de potențial obținută este suficient de mare pentru a asigura o viteză mulțumitoare a degajării O_2 și H_2 precum și o eficiență globală de conversie și stocare îmbunătățită. Din păcate rezistența electrică a fotoelectrozilor se însumează și limitează apreciabil curentul de descărcare. Ca și în cazul altor „îmbunătățiri" de principiu sau ale fotoelectrozilor, devin importante alte fenomene de limitare a eficiențelor globale. Trebuie subliniat că exceptînd electroliza fotoasistată, nici un sistem de fotoelectroliză propriu-zisă realizat pînă acum nu a reușit să depășească pragul de $\sim 1\%$ al eficienței de conversie și stocare η_c. Mai mult, deși în parte, pe subansamble, au fost realizate perfecționări, celulele PEC de fotoelectroliză de construcție simplă nu sînt depășite global de cele elaborate decît rareori.

6. *Electroliza fotoasistată.* Una dintre cele mai reușite tentative în domeniul PEC de fotoelectroliză este cea a electrolizei fotoasistate. Cum de regulă aproape toți semiconductorii utilizați în construcția fotoelectrozilor celulelor PEC pot oxida apa dar numai cîțiva o pot și reduce (fig. V—13), o soluție pentru a realiza fotoelectroliza completă a apei este furnizarea surplusului necesar de tensiune de la o sursă exterioară de energie electrică, convențională sau mai bine neconvențională (celule fotovoltaice). Modul de funcționare al unei celule de electroliză fotoasistată, este prezentat în figura V-18 [7b]. Atît energia fotogenerată a electronilor cît și cea furnizată extern nu sînt fiecare în parte suficiente pentru a reduce apa la H_2 dar însumarea lor poate determina producerea fotoelectrolizei. Astfel de celule care au fost construite și experimentate pot realiza eficiențe $\eta_c' = 10 - 16\%$. Rezultatul net al acestei proceduri este o economisire a energiei electrice care este mai mult sau mai puțin importantă în dispozitivele practice ce produc H_2 prin electroliză convențională. Esențială este realizarea de sisteme hibrid fotovoltaic-fotoelectrolitice ce pot funcționa independent. Se pare că dacă se poate reduce prețul de cost al unor astfel de sisteme hibrid sub 10\$/m² arie iradiată, la o eficiență globală de conversie și stocare $\eta_c' \sim 10\%$, acestea ar putea competiționa la scară mică cu dispozitivele convenționale de obținere a H_2 și O_2 prin electroliza apei [77].

Scanned with OKEN Scanner

Un semiconductor promițător pentru electroliza fotoasistată a apei este $\alpha - Fe_2O_3$[78, 79]. Acesta îndeplinește cîteva cerințe stringente ale unui material pentru confecționarea de fotoelectrozi :

a) banda interzisă are o lărgime optimă, $E_g \sim 2eV$, asigurînd o bună eficiență de utilizare a radiației solare ;

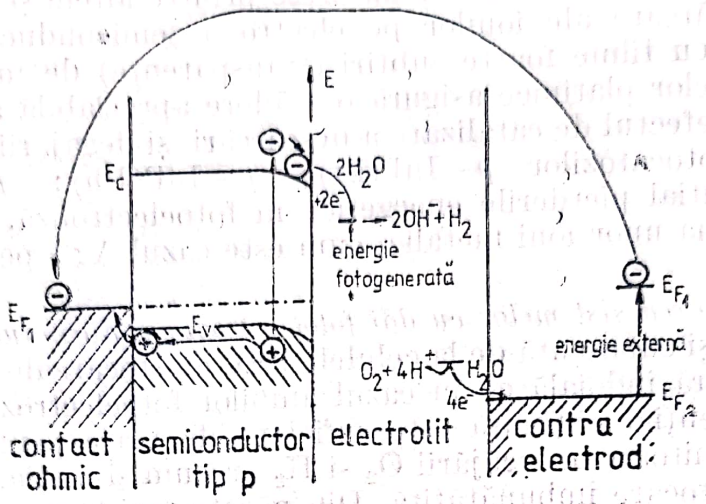


Fig. V—18. — Schema de principiu a unei celule de electroliză fotoasistate pentru descompunerea apei, cu fotocatod semiconductor [7b].

b) materialul este stabil în soluții apoase de electroliți pentru pH ⩾ 4 ;

c) caracteristicile fotoelectrochimice ale materialului policristalin sînt apropiate de cele ale monocristalului ;

d) electrozii semiconductori se pot obține ușor prin tehnologii deja existente și la un cost redus.

e) doparea și controlul nivelului de dopare N_D se pot efectua cu ușurință, asigurînd caracteristicile optime de conductivitate electrică.

Studii detaliate asupra unor proprietăți ale acestor fotoelectrozi utilizînd α-Fe_2O_3 au fost efectuate la noi de Cândea și Faur [5, 6, 80—82], confirmînd date din literatură și testînd comportarea unor astfel de fotoelectrozi în celule PEC de obținere a H_2. Un studiu recent [83] a evidențiat pentru electrozii de α-Fe_2O_3 dotați cu Ti un spectru foarte structurat al fotorăspunsului acestora în soluții bazice de electroliți, pH ~ 10, precum și existența unor nivele de subbandă cu distribuție discretă ce pot fi utilizate pentru extinderea spre roșu a nivelului de prag al acestor fotoelectrozi.

V.4. Stabilitatea fotoelectrozilor semiconductori sub iluminare

Deși conversia fotoelectrochimică a energiei solare reprezintă o modalitate foarte tentantă de a depăși dificultățile legate de conversia fotovoltaică cu celule de tip semiconductor-semiconductor și totodată prezintă avantajul realizării într-o singură treaptă a proceselor de conversie și stocare de energie, mai ales în varianta producerii de H_2 prin fotoelectroliză, ea este tributară

unei deficiențe esențiale: instabilitatea fotoelectrozilor sub iluminare în prezența electroliților [14]. Reamintim că astfel de dispozitive de conversie cum sînt celulele PEC trebuie să aibă o durată de funcționare sigură de ordinul zecilor de ani. Or în mod curent, majoritatea acestor dispozitive se deteriorează în condiții de laborator în cursul a cîtorva ore sau minute și practic numai din cauza instabilității fotoelectrozilor.

În ceea ce privește deteriorarea fotoelectrozilor de pot distinge următoarele tipuri:

1) coroziunea chimică,
2) coroziunea electrochimică,
3) fotocoroziunea.

Primele două tipuri sînt generale și afectează orice metal sau material semiconductor. Cel de-a treilea tip care este totodată și cel mai important ca pondere în cazul electrozilor semiconductori ai celulelor PEC, se produce numai în contact cu electrolitul și numai la iluminarea fotoelectrozilor.

Calitativ, cauza fotocoroziunii poate fi ușor înțeleasă, cunoscînd că stările electronice asociate bandei de valență (VB) sînt de tip liant și conferă tărie legăturii între atomii învecinați din rețeaua cristalină a semiconductorului, în timp ce stările electronice asociate bandei de conducție (CB) sînt preponderent de tip antiliant, corespunzînd unei slăbiri a legăturilor atom-atom din rețea.

Prezența unei găuri pozitive la suprafața semiconductorului echivalează cu o slăbire a legăturii dintre atomii vecini care devin mai reactivi și pot deci interacționa mai puternic cu reactanții din electrolit cu care pot forma legături mai stabile. Cel mai electropozitiv atom aflat la suprafața semiconductorului va deveni cel mai reactiv centru în prezența golurilor și va forma cu ușurință legături chimice cu reactanți nucleofili cum este apa sau ionii OH^-.

Pe de altă parte, acumularea electronilor la suprafața semiconductorului determină de asemenea o slăbire a legăturilor între atomii rețelei în zona suprafeței făcîndu-i susceptibili la atacul agenților electrofili cum este de exemplu ionul H_3O^+. Coroziunea astfel inițiată va decurge cu viteze mai mari, dacă sistemul de legături chimice la suprafața semiconductorului a fost deja întrerupt în oarecare măsură.

Oricum, coroziunea fotoanozilor semiconductorilor este un fapt experimental verificat și s-a arătat că în principiu toți semiconductorii cunoscuți pînă acum sînt instabili termodinamic față de fotocoroziunea anodică [84, 85].

În schimb, fotocatozii la care are loc degajarea H_2 sînt catodic protejați împotriva coroziunii din partea electronilor ce ajung la interfața semiconductor-electrolit, astfel încît fotocoroziunea reductivă este dificilă și rar întîlnită.

Tot un fapt experimental esențial este cel evidențiat de Tributsch [86], care a constatat că unii semiconductori cum sînt n-MoS_2, n-$MoSe_2$ și n-WSe_2 oxidează I^- la I_3^- în soluții apoase fără a suferi fotocoroziune deși la potențialele anodice cerute de dezvoltarea de O_2, fotoanozii construiți din acești semiconductori suferă fotocoroziune în lipsa cuplului redox I^-/I_3^- [87].

Iată cîteva procese tipice de fotocoroziune pentru semiconductori curent utilizați în celule PEC [7b]:

$$Si + 4h^+ + aq \longrightarrow SiO_2(aq) + 4H^+(aq) \qquad (V-4, 1)$$

$$GaAs + 6h^+ + aq \longrightarrow Ga^{3+}(aq) + AsO_3^{3-}(aq) + 6H^+(aq) \qquad (V-4, 2)$$

$$CdS + 2h^+ + aq \longrightarrow Cd^{2+}(aq) + S \qquad (V-4, 3)$$

$$ZnO + 2h^+ + aq \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + \frac{1}{2}O_2 \qquad (V-4, 4)$$

$$Cu_2O + 2h^+ + aq \longrightarrow 2\,CuO + 2H^+(aq) \qquad (V-4, 5)$$

$$MoS_2 + 14h^+ + aq \longrightarrow MoO_3(aq) + 2\,SO_3^{2-}(aq) + 18H^+(aq) \qquad (V-4, 6)$$

$$Si + 4e^- + aq \longrightarrow SiH_4 + 4OH^- \qquad (V-4, 7)$$

$$CdS + 2e^- + aq \longrightarrow Cd + S^{2-}(aq) \qquad (V-4, 8)$$

$$ZnO + 2e^- + aq \longrightarrow Zn + 2\,OH^-(aq) \qquad (V-4, 9)$$

$$Cu_2O + 2e^- + aq \longrightarrow 2\,Cu + 2OH^-(aq) \qquad (V-4,10)$$

Procesele (V—4, 1)—(V—4, 6) sînt caracteristice fotocoroziunii semiconductorilor de tip *n* iar procesele (V—4, 7)—(V—4, 10) semiconductorilor de tip *p*, cînd aceștia sînt utilizați ca fotoelectrozi.

În analiza fenomenului de fotocoroziune, Gerisher [17] pornește de la faptele experimentale descrise anterior și de la observația că fotoanozii construiți din semiconductori cu lărgime mare a benzii interzise, $E_g \geqslant 3$ eV, cum este *n*-TiO_2, prezintă o remarcabilă rezistență la fotocoroziune anodică chiar în soluții apoase alcaline sau ușor acide, fără prezența nici unui cuplu redox special. Prima explicație a acestei stabilități, spre deosebire de susceptibilitatea extremă la fotocoroziune a semiconductorilor cu lărgime de bandă interzisă mică, $E_g = 1-2$ eV, cum este CdS sau GaAs, poate fi viteza redusă a fotocoroziunii materialelor cu $Eg \sim 3$eV datorată slabei absorbții a radiațiilor solare (doar fracțiunea din domeniul UV). Această explicație însă contrazice observațiile lui Tributsch și neglijează implicarea sistemelor redox de tipul I^-/I_3^- în stabilizarea fotoanozilor cu $E_g \leqslant 2$ eV.

Gerisher [17] consideră că stabilitatea la fotocoroziune a electrozilor semiconductori poate fi examinată în principal din două puncte de vedere: 1) stabilitate termodinamică; 2) stabilitate cinetică.

În acest sens autorul ia în considerare trei exemple de fotoelectrozi semiconductori: ZnO, TiO_2, CdS, primul sensibil la fotocoroziune de tip anodic în special, al doilea aparent insensibil la fotocoroziune și al treilea sensibil atît la fotocoroziune anodică cît și catodică.

1. *Stabilitatea termodinamică.* Din datele termodinamice și electrochimice și din datele de poziții ale benzilor CB și VB ale semiconductorilor Gerisher stabilește pozițiile relative ale capetelor de bandă interzisă și ale potențialelor redox ale reacțiilor implicate în fotocoroziune pentru cei trei semiconductori, pe care le prezentăm grupat și sintetic în figura V—19.

Examinarea diagramelor din figura V—19 relevă cîteva trăsături importante ale comportării materialelor semiconductoare considerate.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, toate trei sînt instabile din punct de vedere termodinamic la fotocoroziunea anodică, reacţiile corespunzătoare avînd potenţiale redox mai negative decît nivelele quasi-Fermi ale golurilor la suprafaţa electrodului iluminat. Totuşi, ZnO şi CdS sînt termodinamic mai instabile decît TiO_2

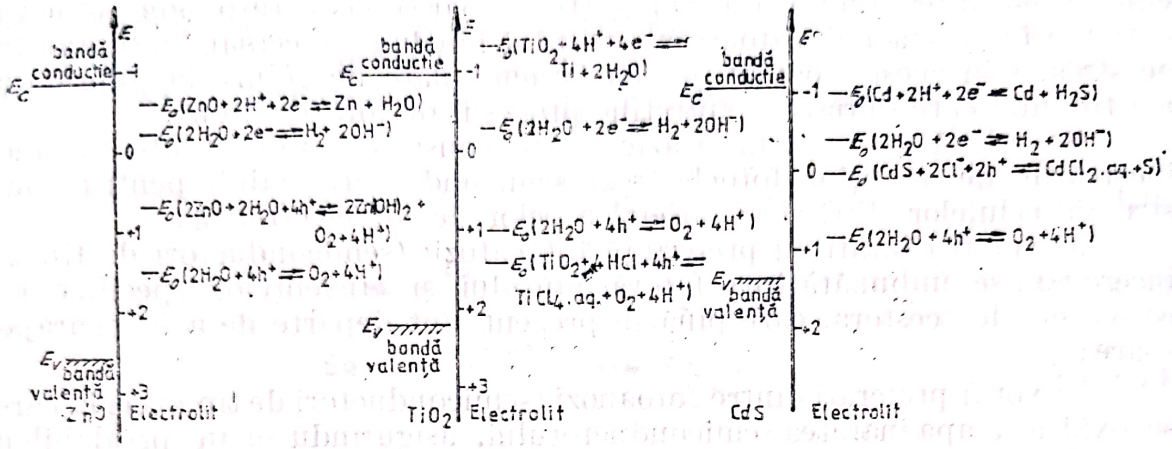


Fig. V—19. — Poziţiile energetice ale capetelor de bandă şi ale potenţialelor redox ale proceselor desfăşurate la fotoelectrozii semiconductori în soluţii apoase de electroliţi la pH 7 [7b].

la oxidare, avînd potenţiale redox mai negative decît cele ale oxidării apei la O_2 şi H^+. Deci apa este oxidată preferenţial la iluminarea fotoelectrodului de TiO_2 iar ZnO şi CdS sînt oxidate preferenţial la iluminarea fotoelectrozilor respectivi.

Din punct de vedere termodinamic fotocoroziunea catodică va afecta sigur electrodul de CdS ; de asemenea pe cel de ZnO, dacă se produce o uşoară creştere a nivelului capătului de bandă CB prin modificări în căderea de potenţial peste stratul dublu electric Helmholtz (modificări de compoziţie ale electrolitului) şi nu va afecta deloc electrodul de TiO_2. În lipsa oricăror modificări ale poziţiilor relative ale nivelelor de energie în raport cu potenţialele redox ale apei, la fotocatodul de ZnO se vor descărca ionii H^+ şi se produce reducerea preferenţială a apei, la fel la fotocatodul de TiO_2, iar la fotocatodul de CdS va fi redus preferenţial CdS.

Datele de stabilitate termodinamică sînt în bună măsură verificate de faptele experimentale, exceptînd cazul TiO_2 care ar trebui să sufere o fotocoroziune anodică.

2. *Stabilitatea cinetică* este cea care explică lipsa de oxidare anodică a TiO_2. Astfel oxidarea preferenţială a apei, justificată termodinamic din diagramele examinate, este secondată de o viteză apreciabilă în raport cu cea a TiO_2, încît acesta nu reuşeşte să treacă în soluţie ca ioni Ti^{4+}, cu atît mai mult cu cît nivelul energetic critic de descompunere al reţelei nu este atins de nivelul quasi-Fermi al găurilor la suprafaţa semiconductorului.

Stabilitatea cinetică este de exemplu responsabilă de rezistenţa la fotocoroziune anodică observată de Tributsch, cînd viteza de oxidare a I^- la I_3^- este mai mare decît viteza de oxidare a calcogenurilor de Mo şi W. Fără îndoială că această situaţie nu apare decît dacă există în electrolit un cuplu redox cu nivel Fermi redox mai ridicat decît cel corespunzător reacţiei implicată în procesul de fotocoroziune.

Stabilitatea cinetică este însă în bună măsură relativă. Ea depinde de tăria legăturii atomilor în reţeaua semiconductorului şi mai ales de

Scanned with OKEN Scanner

viteza de transport a speciilor reducătoare, respectiv oxidante la suprafaţa electrodului. În ultimă instanţă stabilitatea cinetică depinde puternic de concentraţia cuplului redox „de protecţie" şi de intensitatea luminoasă la suprafaţa semiconductorului. O concentraţie mare de reducător protejează semiconductorul de fotocoroziunea anodică de exemplu, pînă cînd intensitatea luminoasă depăşeşte valoarea ce corespunde sărăcirii maxime în specia reducătoare a stratului imediat învecinat la suprafaţa acestuia. Din acest moment are loc o acumulare de goluri la suprafaţa electrodului care iniţiază şi întreţine procesul de fotocoroziune.

Se relevă cu această ocazie unele consecinţe importante privind încercările de a obţine fotoelectrozi semiconductori viabili pentru construcţia celulelor PEC şi în special a celor de fotoelectroliză;

a) vor fi căutaţi cu preferinţă fotocatozii (semiconductori de tip p) încercîndu-se îmbunătăţirea fotorăspunsului şi eficienţelor specifice de conversie ale acestora, care pînă în prezent sînt departe de a fi încurajatoare;

b) vor fi preferaţi dintre fotoanozi (semiconductori de tip n) cei la care se oxidează apa înaintea semiconductorului, asigurîndu-se în prealabil o triere în raport cu valori ale lărgimii de bandă interzisă acceptabile, $E_g < 3$ eV;

c) se va căuta asigurarea unor concentraţii ridicate ale cuplurilor redox „de protecţie", avînd în vedere totuşi scopul final al construcţiei celulei PEC. Protecţia electrodului semiconductor nu este de regulă un scop în sine;

d) se va evita regimul de lucru în iluminări intense care pot depăşi limitele de siguranţă ale stabilităţii cinetice;

e) se vor proteja prin diverse metode fotoelectrozii semiconductori (acoperiri, pasivări etc.) numai în măsura în care aceste îmbunătăţiri ale stabilităţii vor putea contrabalansa prejudiciile inerente aduse eficienţelor globale de conversie şi stocare ale celulelor PEC. În legătură cu punctele a) şi e) merită menţionat cazul fotocatozilor de p-InP [8b, 88]. Acest semiconductor formează în contact cu soluţii apoase acide un strat stabil, uniform, de In_2O_3 hidratat, cu o grosime de 6—10 Å, datorită reacţiei:

$$2InP + 3H_2O + 2H^+ \longrightarrow In_2O_3 + 2PH_4^+ \qquad (V—4,11)$$

Prin procedee de oxidare sau anodizare controlate, grosimea stratului de oxid care are efect de pasivare a fotoelectrodului poate fi redusă astfel încît să se asigure un transfer acceptabil al electronilor către soluţia de electrolit. Chemosorbţia ionilor Ag^+ într-o cantitate mai mică decît cea de saturare a unui monostrat asigură atît pasivarea cît probabil şi creşterea efectului catalitic de degajare a H_2. Astfel au putut fi realizate celule PEC de fotoelectroliză cu eficienţă globală $\eta_c' = 12\,\%$ [48] atunci cînd fotocatozii de p-InP condiţionaţi au fost asociaţi cu fotoanozi de n-$MoSe_2$, electrolitul fiind o soluţie 2M HBr în apă. Randamentele cuantice ale formării perechilor de purtători în fotocatodul de p-InP derivativizat cu ioni Ag^+ şi film de Ru, variază între 1,0 la iradiere AM 1 şi $\sim$ 0,7 la o iradiere de 10 ori mai intensă, iar $\lambda_g \sim 950$ nm pentru întreaga celulă PEC. Se poate afirma că acest sistem este cel mai reuşit pînă acum şi poate determina orientarea cercetărilor în direcţia obţinerii cu precădere de fotocatozi semiconductori.

Scanned with OKEN Scanner

O alternativă interesantă a protecției electrozilor semiconductori din celulele PEC o constituie punerea în valoare tocmai a efectului de fotocoroziune. Astfel Gissler (trimiterea bibliografică [54], p. 653—661) propune un sistem hibrid funcționînd după un ciclu fotoelectro-termochimic bazat pe Se/SeH_2. Se trigonal, desemnat Se_{sc} datorită calităților sale semiconductoare, este utilizat ca fotocatod intens sensibil la fotocoroziune, într-o celulă PEC de electroliză fotoasistată ce necesită un aport exterior de tensiune mic, ce poate fi furnizat de o celulă fotovoltaică clasică sau de tip PEC. Procesele ce stau la baza ciclului sînt următoarele:

$$Se_{sc} + H_2O \xrightarrow{h\nu} SeH_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (V-4,12)$$

$$SeH_2 \xrightarrow{450-750\ K} H_2 + Se \qquad (V-4,13)$$

$$Se \xrightarrow{450\ K} Se_{sc} \qquad (V-4,14)$$

Procesul electrochimic fotoasistat a fost experimentat într-o celulă PEC asemănătoare cu cea a lui Honda[55] (fig. V—11), fotoanodul de TiO_2 fiind substituit cu fotocatodul de Se_{sc} și circuitul electric exterior comportînd exclusiv o sursă de putere cu valoare mică a tensiunii debitate (~ 0,6 V).

Valoarea acestei alternative o constituie faptul că sistemul începe să devină eficient la iluminări intense, ceea ce revine la a lua în considerare concentrări importante (x10—x100) ale radiației solare. Lungimea de undă de prag a fotocatodului de Se_{sc} este $\lambda_g \sim 650$ nm.

Reținem ca o concluzie importantă faptul că nici un progres substanțial nu poate fi realizat în domeniul celulelor PEC cu electrozi semiconductori în afara rezolvării problemei fotocoroziunii acestora, asociată cu problema creșterii eficiențelor de conversie intrinseci a energiei luminoase.

Atenția și preocupările cercetătorilor merită să fie concentrate asupra PEC fotoelectrosintetice și fotocatalitice, în special a celor de fotoelectroliză a apei sau a altor substrate ieftine, în vederea obținerii de H_2.

V.5. Sisteme fotoelectrochimice microeterogene

V.5.1. Generalități

Deși celulele PEC cu fotoelectrozi semiconductori descrise anterior reprezintă poate cele mai promițătoare tentative de conversie și stocare simultană a energiei solare, ele suferă totuși de cîteva defecțiuni majore care le împiedică să penetreze în sfera tehnologiilor solare și anume:

a) stabilitatea redusă la fotocoroziune,

b) clasele relativ puțin numeroase de semiconductori apți de a fi prelucrați ca macroelectrozi mono sau policristalini,

c) suprafața specifică ($m^2.kg^{-1}$) redusă de expunere solară per unitate celulară PEC.

Primul punct a fost pe larg discutat în subcapitolul precedent. În ceea ce privește al doilea punct, cercetări din ultimii ani au relevat exis-

tența a numeroase materiale ceramice din clasele carburilor, borurilor și nitrurilor diferitelor metale care prezintă efecte PEC demne de luat în considerație dar care nu se pretează prelucrării sub formă de macroelectrozi [89]. Este cazul : SiC, WC, TiB_2, ZrB_2, NbB, Mo_2B_5, Ni_2B, TiN, VN, TaN și altor materiale de același fel.

Poate cea mai gravă deficiență după stabilitatea redusă la fotocoroziune o reprezintă valoarea redusă a suprafeței specifice c). Pe de o parte este aspectul unei arii expuse reduse iar pe de altă parte și mult mai grav este viteza de reacție mică la această suprafață expusă. Acest punct a determinat probabil trecerea de la sistemele PEC cu macroelectrozi la sistemele PEC cu microelectrozi [9, 49, 50, 90—93], care au polarizat interesul a numeroși cercetători din domeniul fotoelectrochimiei și din domenii conexe.

Mai înainte de toate trebuie stabilit ce este un sistem PEC microeterogen. Un astfel de sistem este o pulbere semiconductoare simplă sau tratată special, constituind fie un pat de fotocatalizator pentru unele reacții în fază de gaz [96], fie un sistem dispers în soluții de electroliți, de regulă suspensii grosiere sau fine și chiar soluții coloidale [97—99].

Principiul de funcționare a unor astfel de sisteme PEC, fără electrozi sau conexiuni metalice exterioare este cel al oricărei celule PEC, în limitele unor proprietăți specifice. Poate cel mai bine se înțelege funcționarea acestora din analogia perfectă cu sistemul descris în anii '60 de Kallmann și Pope [100, 101]. Acești cercetători constată că un cristal foarte subțire de antracen ce separă două regiuni ale unei soluții 10^{-2} M de NaCl în apă produce electroliza acesteia la iluminare cu radiația ultravioletă avînd lungimea de undă $\lambda = 365$ nm. Fenomenul este explicat astfel : absorbția radiației ultraviolete în cristalul de antracen este puternic neomogenă ($\alpha = 10^4 - 10^5$ cm^{-1}) producînd concentrații variabile de perechi de purtători electroni-găuri în grosimea cristalului. Date fiind mobilitățile diferite ale purtătorilor în cristal are loc o separare a acestora, pe fețele cristalului producîndu-se o concentrare în purtători diferiți. Fața luminată va poseda o concentrație ridicată de goluri care oxidează apa la O_2 iar cea „de întuneric" o concentrație ridicată de electroni, asigurînd reducerea apei la H_2. Interesant este faptul că diferența de potențial astfel creată între fețele cristalului este suficientă pentru a produce electroliza apei. Comportarea particulelor unei pulberi semiconductoare dispersată într-un electrolit adecvat este întru-totul similară.

Avantajele unor astfel de sisteme microeterogene fotosintetice sau fotocatalitice sînt demne de luat în considerație :

a) Pot fi realizate cu extremă ușurință din pulberi semiconductoare foarte diferite, prin dispersare în soluții de electroliți și nu necesită nici un fel de conexiuni metalice. Pot fi cu precădere utilizate materialele semiconductoare care nu pot fi prelucrate ca macroelectrozi dar care au bune caracteristici opto-electronice.

b) Absorbția luminii are loc în masa sistemului dispers și ea este incomparabil îmbunătățită în raport cu situația macroelectrozilor.

c) Suprafața expusă efectiv radiației solare este foarte mare și corespunzător și aria pe care se desfășoară reacțiile purtătorilor de sarcină, electroni și găuri cu diferitele cupluri redox din soluția de electrolit. Nu numai viteza globală a procesului fotoelectrochimic este mărită dar în plus densitățile de curent sînt suficient de mici pentru a nu produce deteriorări ale interfeței semiconductor-electrolit.

Scanned with OKEN Scanner

d) Purtătorii de sarcină parcurg distanțe foarte mici de la locul de generare prin fotoionizare pînă la suprafața particulei, factorii de umplere ai microcelulelor PEC fiind apropiați de unitate.

e) În cazul în care se procedează la fotosensibilizarea microelectrozilor prin absorbție de coloranți organici sau alți pigmenți, proces care se poate realiza în chiar cursul preparării sistemului dispers, nu este necesară decît absorbția în monostrat. Colorantul adsorbit în monostrat, total insuficient în cazul macroelectrozilor, poate asigura o bună absorbție a luminii în cazul pulberilor semiconductoare și în plus rezistența electrică a monostratului de colorant este redusă, neafectînd serios randamentele de conversie a energiei luminoase.

f) Sistemele PEC se pot utiliza ca atare sau în conexiune cu alte sisteme de conversie : celule fotogalvanice, sisteme de generare fotocatalitică a H_2.

Rezultă însă evident că aceste sisteme PEC microeterogene nu servesc, cel puțin direct, la producerea de energie electrică ci îndeosebi la conversia și stocarea energiei solare ca energie chimică. Dealtfel această variantă este cea mai adecvată caracterului dispers și fluctuant al insolației.

V.5.2. Clasificarea sistemelor PEC microeterogene

Sistemele PEC microeterogene se clasifică în principal după două criterii : criteriul gradului de dispersie și criteriul complexității microcelulei PEC. Din punctul de vedere al gradului de dispersie se disting : suspensii de pulberi semiconductoare în soluții de electroliți și soluții coloidale de semiconductori în electroliți.

1) Suspensiile conțin particule cu dimensiuni variabile, de regulă în domeniu 100 μm — 1 μm, de regulă fiind suspensii nestabilizate, deoarece adaosurile de stabilizatori pot avea efecte nedorite asupra reacțiilor desfășurate la nivelul particulelor. Excepție fac unele suspensii stabilizate cu agenți tensioactivi care au în structură grupări funcționale ce pot funcționa ca fotosensibilizatori sau relee de electroni (vezi Capitolul IV). Un exemplu de astfel de stabilizator este metilviologenul substituit, $C_{14}MV^{2+}$ în care o grupare N-metil este substituită cu radicalul $C_{14}H_{29}$.

Aceste suspensii se pot obține prin metode mecanice obișnuite, prin precipitare sau hidroliză [100]. De regulă însă experimentele de iradiere cu lumină artificială sau solară asupra acestor sisteme se efectuează deocamdată în condiții de agitare mecanică.

2) Soluțiile coloidale de semiconductori conțin particule cu dimensiuni situate în domeniul 0,7 — 0,03 μm și se obțin prin procedeele hidrolizei și precipitării din soluții de electroliți, de regulă chiar în mediul în care vor fi utilizate microcelulele PEC. Astfel, coloizii de TiO_2 se obțin prin hidroliza $TiCl_4$ sau $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_3$ [101]. Solii de Cd sau ZnS se obțin prin precipitarea cu Na_2S a ionilor Cd^{2+} și Zn^{2+} din soluția apoasă a percloraților corespunzători, în prezența unor stabilizatori care să nu afecteze efectele PEC.

Soluțiile coloidale de semiconductori au avantajul deosebit de a putea fi studiate prin metodele spectrofotometriei rapide (flash-fotoliza) și ale fluorimetriei, deoarece efectele de împrăștiere a luminii sînt foarte reduse în comparație cu ale suspensiilor de semiconductori.

Scanned with OKEN Scanner

Din punctul de vedere al complexității particulelor ce constituie microcelule PEC se disting următoarele categorii de sisteme PEC microeterogene :

A) sistemele de particule simple (semiconductori intrinseci, semiconductori dopați de tip *n* sau *p*) ;

B) sistemele de particule metalizate (semiconductori de tip *n* sau *p* cu depuneri metalice pe suprafața particulelor). Acestea se mai numesc și *microcelule PEC scurtcircuitate ;*

C) sistemele de particule metalizate și fotosensibilizate cu pigmenți (organici — coloranți sau anorganici — combinații complexe) ;

D) sistemele de particule cu structură mixtă (particule comportînd existența de zone semiconductor *n* și *p* reunite printr-un contact ohmic). Această ultimă categorie, care s-a dovedit a fi cea mai eficientă ca performanțe PEC, poartă denumirea de *sisteme de diode fotochimice.*

Figura V—20 prezintă schematic principalele tipuri de microcelule PEC împreună cu procesele esențiale asociate funcționării lor.

Iluminarea particulelor de semiconductor, însoțită de o puternică absorbție a luminii, generează în oricare dintre tipurile considerate perechi electroni-găuri în concentrații foarte mari. Absorbția luminii, pentru $\alpha = 10^4 - 10^5$ cm^{-1}, se produce practic total pentru un parcurs optic de circa 1 — 10 μm, deci într-un strat relativ superficial pentru particulele suspensiilor de semiconductori (~1/10 din diametrul lor). În schimb particulele de semiconductor din soluțiile coloidale sînt total traversate de lumină, fără neomogenități importante în absorbție. Acesta este un fapt esențial care diferențiază calitativ suspensiile de soluțiile coloidale de semiconductori. Microcelulele PEC din suspensiile de semiconductori funcționează cu o fotoionizare de suprafață ca și celulele PEC cu macrofotoelectrozi. Dimpotrivă, fotoionizarea în microcelulele PEC din soluțiile coloidale de semiconductori are loc în întreaga masă a particulei. Acest fapt are consecințe foarte importante.

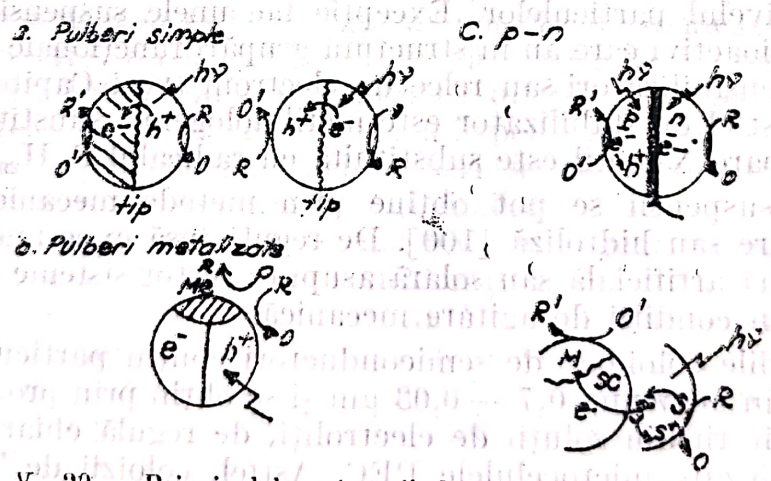


Fig. V—20. — Principalele categorii de microcelule PEC cu semiconductori și procese asociate funcționării lor [9].

Perechile de purtători ioni-găuri din particulele sistemelor de tip A se află într-o situație aparte. Din cauza contactului total cu soluția de electrolit, zona de sărăcire se află dispusă relativ izotrop, astfel încît purtătorii de sarcină minoritari vor migra spre suprafața particulei iar cei majoritari vor tinde să se concentreze spre centrul particulei. Purtătorii majoritari se comportă ca și cum ar fi închiși într-o groapă de poten-

Scanned with OKEN Scanner

țial pe care nu o pot străpunge decît în măsura în care lărgimea și înălțimea ei nu sînt prea mari în raport cu excesul de energie cinetică, $\varepsilon_c = |E_g - h\nu|$, pe care-l posedă.

Astfel pulberile de semiconductori simpli, *p* sau *n*, au o eficiență scăzută în producerea de reacții fotoredox. Cu toate acestea se cunosc o serie de astfel de procese provocate de iradierea suspensiilor de semiconductori simpli : anatasul (TiO_2) nedopat oxidează fotocatalitic ionii CN^- cu reducerea concomitentă a O_2 [30, 102, 103]; rutilul și anatasul (TiO_2), WO_3, α-Fe_2O_3, $SrTiO_3$ reduc ionii $Cr_2O_7^{2-}$ la ioni Cr^{3+} în mediu acid [104]; *n*-TiO_2, WO_3, α-Fe_2O_3, $SrTiO_3$ induc fotooxidarea apei [105, 106] la concentrații mari de ioni OH^-, microcristalele de $SrTiO_3$ nedopat produc chiar fotoelectroliza apei [46]. Oricum, exceptînd reacția foto-Kolbe, eficiențele de conversie a energiei luminoase în energie chimică a sistemelor de pulberi semiconductoare simple sînt foarte reduse.

În cazul sistemelor de microcelule PEC scurtcircuitate, eficiențele sînt mărite substanțial, ceea ce este perfect explicabil din două puncte de vedere : în primul rînd acestea funcționează ca celule PEC fotoelectrosintetic sau fotoelectrocatalitic independente, urmînd îndeaproape principiul de funcționare al acestora; în al doilea rînd, centrul de descărcare al electronilor (în pulberile de tip *n*) îl constituie o microdepunere de metal nobil, de regulă Pt, al cărui efect catalitic la degajarea H_2 este bine cunoscut. Vom ilustra puțin mai departe eficiența microcelulelor PEC scurtcircuitate în raport cu a pulberilor simple de semiconductori. Menționăm faptul că aproape în exclusivitate microcelulele PEC scurtcircuitate sînt utilizate în experimentele de fotosinteză și fotocataliză pe sisteme disperse de semiconductori. Astfel reacția foto-Kolbe de decarboxilare a ionului acetat decurge mult mai eficient pe anatas platinizat [103], obținîndu-se nu etan ci metan, conform suitei de procese :

$$CH_3COO^- + h^+ \longrightarrow CH_3^{\cdot} + CO_2 \qquad (V-5,1)$$

$$2\,CH_3^{\cdot} \longrightarrow C_2H_6 \qquad (V-5,2)$$

$$CH_3^{\cdot} + SH \longrightarrow CH_4 + S^{\cdot} \qquad (V-5,3)$$

SH desemnează un substrat organic posedînd atomi de H pe care radicalii $\cdot CH_3$ îi extrag cu producere de CH_4. La iluminări moderate, concentrația radicalilor $\cdot CH_3$ este prea mică pentru a putea asigura o pondere sensibilă reacției (V—5,2), care este principala consumatoare de radicali $\cdot CH_3$ în celulele PEC cu fotomacroelectrozi. Radicalii organici produși prin iradierea pulberilor de semiconductori platinizați pot iniția polimerizări cum este cea a metacrilatului de metil sau a altor monomeri [9]. Fotoelectroliza apei cu ajutorul suspensiilor de rutil platinizat a fost anunțată încă din anul 1976 [107], iar fotoelectroliza apei cu soluții coloidale de TiO_2 și CdS platinizate a avut loc cu eficiențe substanțial crescute [108, 109].

Cele mai eficiente sisteme sînt *diodele fotochimice*. Ele implică utilizarea a doi fotoni și deci fotopotențialele locale pe centrii de descărcare a electronilor, respectiv găurilor, sînt mult mai ridicate decît pentru sistemele de pulberi simple sau metalizate de semiconductori. Denumirea de diode fotochimice a fost propusă de Nozik [90]. Realizarea practică

Scanned with OKEN Scanner

a unor astfel de sisteme este o problemă destul de dificilă. Astfel, obținerea unor coloizi izomorfi cum sînt cei de ZnS și CdS cu proprietăți distincte de cele ale amestecurilor de ZnS și CdS este oricum complicată [110], mai ales dacă urmează a fi dopați cu ioni de Cu^{2+} sau Ag^{+} [98]. Obținerea diodelor fotochimice reclamă realizarea unei structuri chiar mai complexe a microcelulei PEC, în sensul realizării unui contact ohmic între regiunile de semiconductori *p* și *n* din materiale semiconductoare diferite (ex. CdS și TiO_2). Astfel de sisteme au fost utilizate la realizarea foarte eficientă a reacției foto-Kolbe [50, 94], la oxidarea unor substanțe organice [49], la fotodescompunerea apei în H_2 și O_2 [90, 4c], la fotoreducerea N_2 [93] și a CO_2 [95, 111]. Utilizarea unor diode fotochimice în sistemele microeterogene de fotoliză sensibilizată a apei de către Grätzel [4d] este pe larg expusă, împreună cu alte aplicații privind celule PEC complexe, în capitolul IV.

Din această trecere în revistă foarte sumară și numai ilustrativă, practic imposibil de a fi exhaustivă, rezultă aria extrem de largă de aplicații a sistemelor PEC microeterogene și în special a diodelor fotochimice. Încă de pe acum aceste sisteme sînt în măsură să intervină în aplicațiile practice ale conversiei și stocării energiei solare. Este adevărat, nu în scopul precis al conversiei de energie, ci mai ales ca dispozitive fotoelectrocatalitice la purificarea apelor reziduale de urmele de CN^-, H_2S, CH_3COO^- și alți poluanți, mai ales că unii dintre aceștia generează CH_4 sau H_2. Bard [9] estimează că în ceea ce privește purificarea apelor reziduale, chiar utilizarea unor suspensii simple de pulberi semiconductoare poate asigura, la o insolație medie, o viteză de oxidare de ~ 3 μmoli. zi^{-1}. cm^{-2} a ionilor CN^-. Este posibil ca tocmai aceste sisteme microeterogene să asigure primele aplicații practice ale conversiei fotoelectrochimice de energie solară cu electrozi semiconductori.

V.5.3. Aspecte cantitative și cinetice ale funcționării sistemelor PEC microeterogene

S-au precizat mai înainte două fapte importante privind sistemele PEC microeterogene, care au fost susținute doar calitativ : efectul suprafeței de contact cu soluția de electrolit și efectul metalizării particulelor de semiconductor, ambele influențînd viteza reacțiilor de suprafață și eficiențele globale de conversie. Poate cea mai bună ilustrare a acestor aspecte o oferă extrem de concisa lucrare a lui Sakata, Kawai și Hashimoto [112].

Referindu-se cu precădere la obținerea de H_2 prin fotoelectroliza apei în prezența unui donor de electroni cum este C_2H_5OH, ei relevă atît efectul comparativ al utilizării diferitelor metale în realizarea microcelulelor PEC scurtcircuitate cît și efectele proporției metalizării și ale gradului de dispersie al sistemelor microeterogene de semiconductori.

Figurile V—21, V—22, V—23 dau seama de aceste efecte.

În figura V—21 se observă că activitatea catalitică a diferitelor metale asupra degajării H_2 respectă, în mare, efectul similar de la electroliza clasică a apei, crescînd de la Ni și atingînd maximul la Pt. În ceea ce privește efectul inhibitor al Ir, Fe, Ru, acesta poate fi lesne înțeles dacă se consideră faptul că unii compuși ai Ru, de exemplu RuO_2, este un excelent catalizator al degajării O_2 în procesul de fotooxidare a apei [4c, d] (vezi capitolul IV).

Scanned with OKEN Scanner

Graficul din figura V—22 arată că gradul de metalizare al semiconductorilor, de regulă depunerile de Pt, corespunde unei activităţi catalitice maxime în apropierea fracţiei molare 0,05%. Orice creştere suplimentară a gradului de metalizare nu măreşte efectul catalitic ci conduce doar la consum inutil de catalizator preţios. Metalizarea şi în special

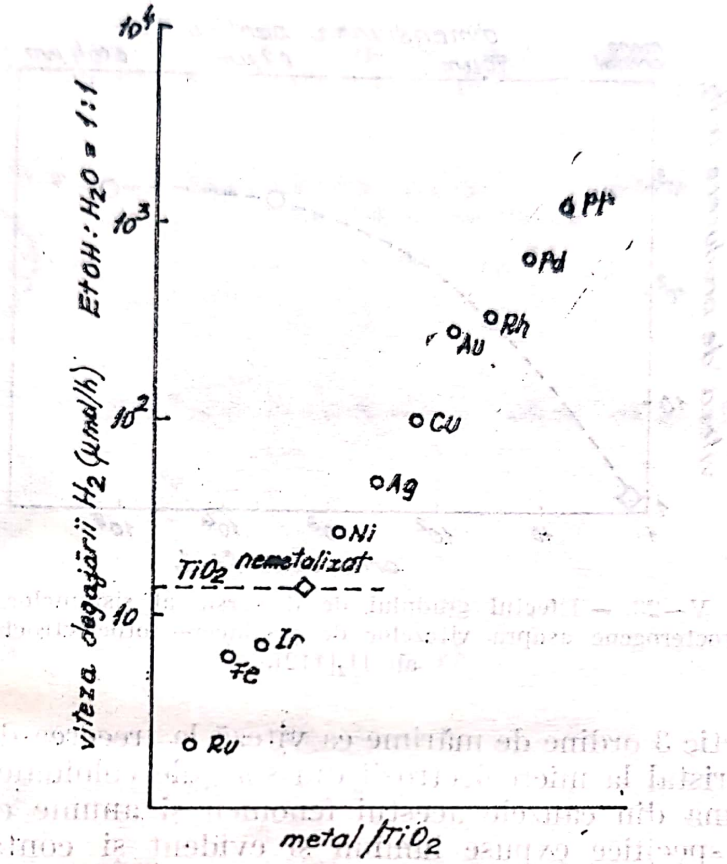


Fig. V—21. — Efectul catalitic al depunerilor metalice pe particulele de semiconductor (n—TiO_2) la o proporţie de metalizare constantă, asupra vitezelor de producere fotoelectrochimică ale H_2[112].

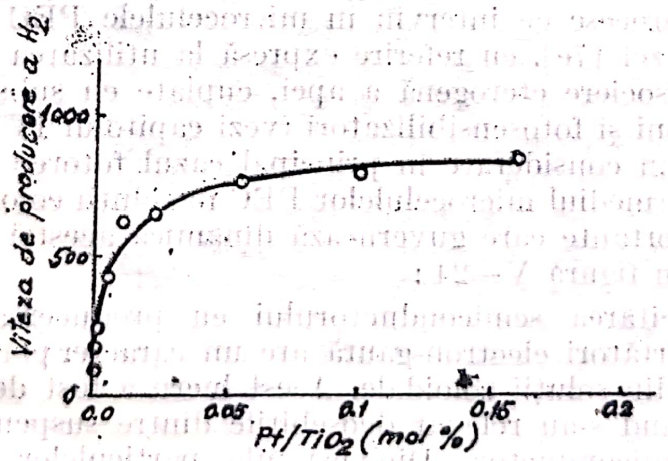


Fig. V—22. — Efectul gradului de metalizare ale microparticulelor semiconductoare asupra vitezelor de producere fotoelectrochimică ale H_2[112].

platinizarea se poate efectua fie mecanic prin majorarea pulberilor de semiconductor cu negru de Pt în proporţia aleasă [113] în mojare de agat sau în mori cu bile, fie prin depunerea fotochimică utilizînd metoda

Scanned with OKEN Scanner

propusă de Bard [114] cu H_2PtCl_6 și NaOH în CH_3OH ca solvent. Ambele metode conduc la reproductibilități apropiate ale activității catalitice (± 10 %).

Graficul din figura V—23 este și mai relevant decît cele două anterioare. Se observă pe de o parte că activitatea PEC de conversie și stocare

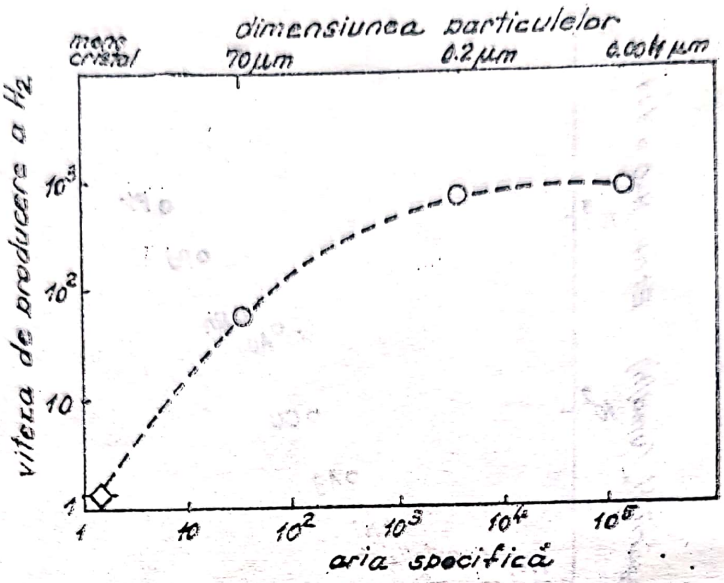


Fig. V—23. — Efectul gradului de dispersie al sistemelor PEC microeterogene asupra vitezelor de producere fotoelectrochimică ale H_2[112].

crește cu practic 3 ordine de mărime ca viteză la trecerea de la macroelectrodul monocristal la microelectrozii din soluțiile coloidale și totodată se evidențiază una din cauzele acestui fenomen și anume creșterea uriașă a suprafeței specifice expuse luminii și evident și contactului reactiv cu soluția de electrolit.

Tocmai acest fapt a determinat în ultimii ani orientarea studiilor asupra soluțiilor coloidale de microcelule PEC. O analiză cinetică utilă a principalelor procese ce intervin în microcelulele PEC de acest tip a întreprins-o Grätzel [7c], cu referire expresă la utilizarea acestora în sistemele de fotodisociere eterogenă a apei, cuplate cu substanțe releu, cu donori de electroni și fotosensibilizatori (vezi capitolul IV).

Grätzel ia în considerare în principal cazul fotoreducerii unui substrat R prin intermediul microcelulelor PEC în soluții coloidale și distinge trei procese importante care guvernează dinamica acestei reacții, prezentate schematic în figura V—24 :

1) Fotoexcitarea semiconductorului cu producerea concomitentă a perechii de purtători electron-gaură are un caracter particular în cazul microcristalelor din soluții coloidale. Acest lucru a fost dealtfel anticipat în text atunci cînd s-au relevat deosebirile dintre suspensiile și soluțiile coloidale de semiconductor. Dimensiunile particulelor coloidale fiind de ordinul 5 — 10 nm, chiar pentru coeficienți foarte mari de absorbție, $\alpha \sim 10^5 cm^{-1}$, lumina traversează complet particulele de semiconductor, fără atenuare sensibilă, producînd o *fotoexcitare omogenă* în masa acestora, cu distribuție spațială omogenă a purtătorilor.

Apariția purtătorilor de sarcină este urmată imediat de separarea acestora fie prin difuzie în cazul semiconductorilor intrinseci, fie în cîmpul

electric permanent ce apare la joncțiunea dintre semiconductorul dopat (n sau p) și electrolit. Timpul mediu de trecere τ al purtătorilor de sarcină către suprafața particulei este estimat conform relației:

$$\tau = \frac{r_0^2}{\pi^2 D} \qquad (V-5,4)$$

unde r_0 este raza particulei de semiconductor (considerată sferică), iar D coeficientul de difuzie al e_{CB} sau h^+_{VB}. Pentru o particulă de n-TiO_2

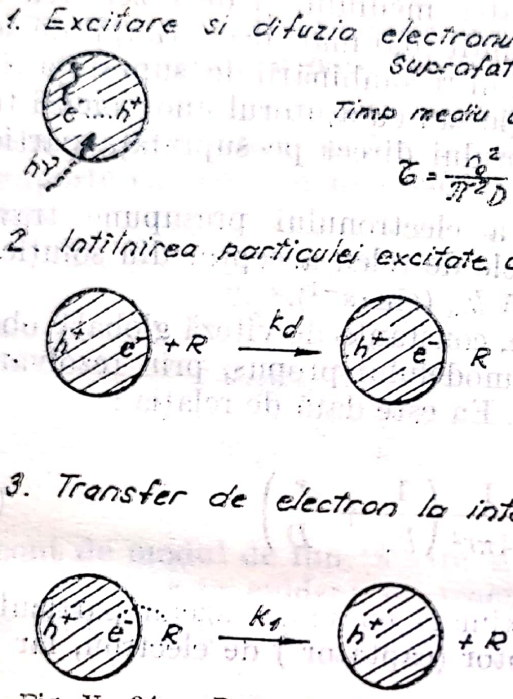


Fig. V—24. — Procesele elementare implicate în transferul de electroni de la o particulă de semiconductor la un compus redox, captor [7c].

cu $r_0 \simeq 50$ Å și o mobilitate de 0,5 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, timpul de tranzit este $\tau \simeq 2,5$ ps. Această valoare este neglijabilă în raport cu timpul de recombinare al perechilor electroni-găuri de 100 ns la un nivel de dopare 10^{17} cm^{-3} sau de 100 ps pentru un nivel de dopare de 10^{19} cm^{-3}.

Pentru a avea o imagine clară asupra eficienței separării menționăm că în macroelectrozii semiconductori sau în particulele suspensiilor de semiconductori, de exemplu pentru particulele cu $r_0 = 1$ μm, timpul mediu de trecere atinge valoarea $\tau = 100$ ns, perfect comparabilă cu timpul de recombinare. Deci, în particulele suspensiilor de semiconductori în electroliți procesul recombinării perechilor electroni-găuri competiționează eficient cu cel al separării și difuziei sarcinilor la suprafața particulelor spre deosebire de cazul particulelor coloidale de semiconductor care se caracterizează prin lipsa practică a interferenței recombinării cu procesul separării și migrării sarcinilor. Aceste estimări simple relevă două fapte importante și anume: eficiența separării și migrării sarcinilor în zona interfeței semiconductor-electrolit este practic 100% pentru particulele coloidale de semiconductori; eficiența globală a transferului de sarcină $e_{CB} \rightarrow R$ depinde exclusiv de vitezele proceselor de formare a complexului de întîlnire particulă excitată-moleculă captor de electron și a transferului de sarcină prin interfața semiconductor-electrolit.

Mai mult chiar, dacă procesele menționate sînt mai rapide decît recombinarea de suprafață a electronilor și găurilor eficiențele globale ale transferului de sarcină și deci eficiențele globale de conversie și stocare de energie pot atinge valorile maxim posibile (η_{chem}, η_Q). În plus, pentru particule atît de mici nu mai este necesară prezența unui cîmp electric permanent pentru separarea sarcinilor. Consecința practică este foarte importantă : nu este necesară nici doparea semiconductorului nici chiar metalizarea particulei, deci se pot utiliza soluțiile coloidale ale semiconductorilor simpli.

2) Formarea complexului de întîlnire este dictată de difuzia partenerilor în soluție, deci de viscozitatea mediului și de razele reactanților. În general timpii de întîlnire sînt mult mai mari decît timpii de separare, astfel încît pentru reducerea efectului recombinării de suprafață a sarcinilor s-a sugerat fixarea prin adsorbție sau cu ajutorul unor agenți tensioactivi speciali a moleculelor acceptorului direct pe suprafața particulei de semiconductor.

3) Transferul la interfață a electronului presupune traversarea stratului Helmholtz către moleculele de releu acceptor din soluție, proces caracterizat de constanta de viteză k_{et} ($cm \cdot s^{-1}$).

Ținînd cont de aceste procese, constanta de viteză globală observată, k_{obs}, poate fi evaluată conform modelului propus, prin rezolvarea celei de-a doua legi a lui Fick a difuziei. Ea este dată de relația :

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{4\pi r^2}\left(\frac{1}{k_{et}} + \frac{r}{D}\right) \qquad (V-5,5)$$

unde r este raza de reacție, aproximată cu suma razelor particulei semiconductoare și moleculei de acceptor (captator) de electron, iar D suma coeficienților lor de difuzie.

Se pot diferenția imediat două situații-limită :

a) $k_{et} \gg \frac{D}{r}$, adică reacția globală este limitată cinetic de transferul de masă către particula de semiconductor :

$$k_{obs} = 4\pi r D \qquad (V-5,6)$$

b) $k_{et} \ll \frac{D}{r}$, adică transferul eterogen de electron este etapa limitativă de viteză :

$$k_{obs} = 4\pi^2 k_{et} \qquad (V-5,7)$$

În cazul a) se poate acționa în principal asupra valorii lui D, în timp ce în cazul b) se poate acționa exclusiv asupra valorii lui k_{et}, adică asupra supratensiunii necesare transferului de sarcină prin interfață (catalizatori metalici, ioni Ag^+, lărgime a benzii interzise și poziția nivelului quasi-Fermi al electronilor în banda de conducție în raport cu potențialul redox al cuplului releu oxidat/releu redus, în bună măsură deci alegerea semiconductorului potrivit).

Scanned with OKEN Scanner

Modelul lui Grätzel a fost testat pentru cazul utilizării ca moleculă acceptoare de electron a moleculei de releu metilviologen MV^{2+} și respectiv a unor compuși înrudiți, $C_{14}MV^{2+}$ și DV^{4+} (dimerul cofacial al metilviologenului prin punți *p*-fenilen), pentru cazul transferului monoelectronic, respectiv bielectronic tandem și simultan.

Datele de fotoliză fulger cu laser (timp de rezoluție ~ 1 ns) au permis atît poziționarea nivelelor quasi-Fermi ale electronilor în banda de conducție a semiconductorului utilizat (TiO_2), cît și dependența de pH a vitezei de reducere a moleculei releu. S-a putut stabili astfel că în cazul MV^{2+} transferul este monoelectronic și că anatasul este apt să reducă apa la H_2 prin intermediul releului, spre deosebire de rutil, date fiind pozițiile reciproce ale nivelelor quasi-Fermi ale electronilor în banda de de conducție în raport cu potențialul redox al apei.

În cazul $C_{14}MV^{2+}$ s-a putut stabili participarea unui transfer bielectronic tandem ce conduce la forma complet redusă $C_{14}MV^{\circ}$, care începe să se comporte ca acceptor de goluri pozitive. Secvența de procese este următoarea:

$$C_{14}MV^{2+} + e^-_{CB} \longrightarrow C_{14}MV^{+} \qquad (V-5, 8)$$

$$C_{14}MV^{+} + e^-_{CB} \longrightarrow C_{14}MV^{\circ} \qquad (V-5, 9)$$

$$C_{14}MV^{\circ} + h^+_{VB} \longrightarrow C_{14}MV^{+} \qquad (V-5,10)$$

Ținînd cont de modul de funcționare al substanțelor releu descris pe larg în capitolul IV, este evident că reacția (V—5,10) impietează asupra eficienței reducerii apei prin reacțiile:

$$C_{14}MV^{+} + H_2O \longrightarrow C_{14}MV^{2+} + \frac{1}{2}H_2 + OH^- \qquad (V-5,11)$$

$$C_{14}MV^{\circ} + H_2O \longrightarrow C_{14}MV^{+} + \frac{1}{2}H_2 + OH^- \qquad (V-5,12)$$

Care este consecința de ordin practic? Utilizarea releului $C_{14}MV^{2+}$ este avantajoasă pentru faptul că procesul global nu mai este controlat difuzional, molecula releu fiind aderentă la particula de semiconductor. Valoarea lui k_{obs} este proporțională cu cea a lui k_{et}, la rîndul ei foarte mare. Accesul sarcinilor către moleculele de releu fiind astfel facilitat, este posibil transferul bielectronic tandem care în principiu îmbunătățește eficiența procesului global de producere a H_2. Limitarea produsă de reacția (V—5,10) poate fi ridicată prin utilizarea unui catalizator metalic depus pe particulă, de exemplu Pt, care face ca reacția (V—5,12) să competiționeze foarte eficient cu reacția (V—5,10).

În cazul utilizării releului DV^{4+}, dată fiind puternica sarcină pozitivă a moleculelor acestuia, este facilitată producerea unui transfer dielectronic simultan conform reacției:

$$DV^{4+} + 2e^-_{CB} \longrightarrow DV^{2+} \qquad (V-5,13)$$

Scanned with OKEN Scanner

Această reacție favorabilă transferului de sarcină global este contracarată de reacția:

$$DV^{2+} + DV^{4+} \longrightarrow 2\,DV^{3+} \qquad (V-5,14)$$

care determină ca rezultatul final să fie echivalentul unor procese monoelectronice.

Aceste exemple foarte sumar prezentate au avut drept scop ilustrarea necesității abordării unui model al transferului de sarcină particulă semiconductor-specie captor de electron (releu), pentru stabilirea unor criterii mai puțin empirice în alegerea condițiilor de optim ale conversiei energiei luminoase în energie chimică în sistemele PEC microeterogene și totodată pentru a înțelege impactul și utilitatea cuplării acestora cu sistemele clasice, omogene, de producere fotocatalizată a H_2 din apă. Problema fiind dezvoltată pe larg în capitolul IV, discuția asupra cineticii transferului de electron conformă modelului lui Grätzel trebuie privită ca un ghid util în înțelegerea funcționării sistemelor microeterogene mixte de producere a fotolizei apei.

Nu se poate trece de asemenea cu vederea peste cazul sistemelor PEC microeterogene aflate în prezența unor sensibilizatori. Deși se pare că nu au fost realizate corespondentele microeterogene ale celulelor PEC fotosensibilizate, utilizarea pulberilor semiconductoare în sistemele colorant-semiconductor-donor de electroni (eventual releu) este foarte tentantă. Aceste sisteme însă nu mai pun în joc rolul de convertizor cuantic al semiconductorului (generarea și separarea de perechi de purtători de sarcină electroni-găuri) ci exclusiv rolul său de releu: colorantul injectează electroni în banda de conducție a semiconductorului, utilizați apoi fie direct la reducerea apei la H_2 prin intermediul catalizatorului de Pt depus pe particula de semiconductor, fie indirect prin intermediul unei molecule releu de electroni, cum este MV^{2+} [97].

În ceea ce privește utilizarea directă a sistemelor PEC microeterogene în conversia și stocarea energiei solare, în afară de aplicațiile menționate la începutul acestui paragraf, în special cele privind fotoelectroliza apei, trebuie să subliniem o nouă direcție și anume producerea de H_2, CH_4; C_2H_6, C_3H_6 în fază gaz și de compuși biodegradabili în fază lichidă la iluminarea suspensiilor de TiO_2 și CdS, în medii de tipul apelor reziduale în industria chimică organică sau a diferitelor categorii de biomase [115]. Direcția aceasta este departe de a fi banală. În primul rînd se realizează o tratare și recondiționare a apelor reziduale, fără consum de reactivi și chiar de energie. În al doilea rînd se obțin amestecuri gazoase combustibile care reprezintă aportul energetic solar propriu-zis. În al treilea rînd, procedura propusă nu ambiționează să producă H_2 sau alt combustibil prin procese ciclice perfect puse la punct; se pleacă de la stadiul actual al sistemelor de fotoliză a apei care utilizează de regulă pentru mărirea eficienței degajării de H_2 diferiți donori de electroni, de sacrificiu. În cazul de față acești donori de sacrificiu sînt tocmai agenții poluanți a căror eliminare se urmărește.

Ca o aplicație de viitor îndepărtat citățm utilizarea sistemelor PEC microeterogene la reducerea CO_2 pînă la compuși utili ca: HCOOH; HCHO; CH_3OH [116].

Bibliografie

1. R. A. Hahn, *Chem. in Britain*, **16**, 17 (1980).
2. M. D. Archer, *J. Inst. of Fuel*, 100 (1978).
3. K. W. Böer, in *J. Photochem.*, **10**, 77 (1979).
4. J. S. Connolly, „Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy", Academic Press, N. Y., 1981., a) S. Wagner, Ch. 8, p. 219 ;
b) R. Memming, Ch. 9, p. 243 ; c) A. J. Nozik, Ch. 10, p. 271 ; d) M. Grätzel, Ch. 5, p. 131 ; e) J. M. Lehn, Ch. VI, p. 161.
5. D. Moraru, S. Melinte, Simpozionul Național de utilizarea energiei solare, Iași, volum rezumate, p. 9 ; 28, 1980.
6. S. Melinte, Simpozionul Național de utilizarea energiei solare, vol. I rezumate, p. 24, Iași, 1982.
7. A. M. Braun (Ed) IOCD UNESCO Photochemical Conversions Report, Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, 1983 ; a) S. Wagner, „Photovoltaic Solar Cells", p. 235—268 ; b) H. Gerisher, „Photoelectrochemical Energy Conversion with Semiconductors" p. 211—233 c) M. Grätzel, „Artificial Photosynthesis" p. 189—210.
8. J. Rabani (Ed), 4th Int. Conf. Photochem. Conv. Stor. Solar Energy, Plenary Lectures and Book of Abstracts, Jerusalem 1982 ; The Weizmann Science Press of Israel ; a) Gion Calzaferri, p. 105 ; b) A. Heller, p. 63—79.
9. A. J. Bard, *J. Photochem.*, **10**, 59 (1979).
10. G. C. Barker, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **75**, 228 (1971).
11. M. D. Archer, *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 17 (1975).
12. P. Görlich, „Photoeffekte", Akademiskhe Verlagsgesellschaft, Geest & Portig, Leipzig, 1966.
13. H. Gerischer, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **27**, 28 (1961).
14. H. Gerischer, W. Mindt, *Electrochim. Acta*, **13**, 1329 (1968).
15. H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1174 (1966).
16. H. Gerischer, *Photochem. Photobiol.*, **16**, 243 (1972).
17. H. Gerischer, „Power Generation by Photoelectrolysis" in „Solar Power and Fuels", ch. 4, p. 77, Ed. J. Bolon, Academic Press, N. Y., 1977.
18. M. A. Sinnott, „The Solid State for Engineers", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958, ch. 15, p. 360.
19. M. A. Butler, M. Abramovich, F., Decker, J. F. Julio, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, *1*, 200 (1981).
20. J. G. Calvert, J. N. Pitts, jr., „Photochemistry", ch. 3—36, John-Wiley & Sons. N. Y., 1966.
21. F. Lohman, *Z. Naturforsch.*, **22A**, 843 (1967).
22. R. Gomer, G. Trypson, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4413 (1977).
23. M. H. Perez, H. Gerischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **65**, 771 (1961).
24. F. Lohman, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **70**, 87, 428 (1966).
25. F. J. Moren, *Phys. Rev.* **83**, 1005 (1951).
26. F. J. Moren, ibid. **93**, 1195 (1954).
27. H. J. Daal, A. S. Bosman, ibid., **158**, 736 (1967).
28. W. W. Gartner, *Phys. Rev.*, **116**, 84 (1959).
29. G. Stein, „Photochemical Conversion and Storage", in „Solar Power and Fuels", Ch. I, Ed. J. Bolton, Academic Press, New York, 1977.
30. S. N. Franck, A. J. Bard, *J. Am. Chem.*, **99**, 303 (1977).
31. W. F. Erbelding, K. L. Stevenson, 3rd Int. Conf. Photochem. Conv. Stor. Solar Energy, Boulder, Colorado, 1980, Abstr. VII—1.
32. D. Laser, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1027 (1976).
33. K. L. Hardee, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 215 (1977).
34. G. Hodes, D. Cahen, J. Manassen, *Nature* (London), **260**, 312 (1976).
35. R. N. Noufi, P. A. Kohl, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 375 (1978).
36. A. B. Ellis, S. W. Kaiser, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1635, 6418, 6855 (1976).
37. K. C. Chang, A. Schwartz, S. Menezes, B. Miller, *Science*, **196**, 1097 (1977).
38. H. Gerischer, J. Gobrecht, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80**, 327 (1976).
39. A. Heller, B. Miller, F. A. Thiel, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 282 (1981).
40. C. M. Gronet, N. S. Lewis, *Nature*, **300**, 733 (1982).
41. W. Kautek, F. Willig, *Electrochimica Acta*, **26**, 1709 (1981).
42. W. Kautek, H. Gerischer, ibidem, **26**, 1771 (1981).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VI

CELULE PEC FOTOGALVANICE

VI.1. Generalităţi

În introducerea capitolului V dispozitivele (celulele) PEC au fost clasificate în două categorii importante, după natura convertizorului cuantic care stă la baza funcţionării lor : celulele PEC cu fotoelectrozi semiconductori ; celule PEC fotogalvanice. Dacă în capitolul precedent s-au evidenţiat în special notele comune ale celor două categorii de celule PEC, este util ca acum să relevăm îndeosebi aspectele care le diferenţiază şi care justifică discutarea lor separată, şi anume :

a) Natura convertizorului cuantic : celulele PEC din categoria A utilizează fotoionizarea semiconductorilor la producerea de perechi de purtători electroni-găuri pentru conversia energiei libere a radiaţiei luminoase în energie electrică, deci efectul fotovoltaic, în timp ce dispozitivele PEC fotogalvanice fac uz de reacţia fotochimică din soluţia de electrolit pentru generarea de specii ce reacţionează la electrozi.

b) Procesul conversiei are loc pentru celulele PEC cu semiconductori în condiţii declarat eterogene, la interfaţa semiconductor-electrolit, în timp ce pentru celulele PEC fotogalvanice, reacţia generatoare de specii electroactive poate avea loc la electrodul luminat sau în masa electrolitului, în condiţii omogene sau eterogene ; în orice caz iluminarea interfeţei electrod-electrolit nu este indispensabilă funcţionării lor [1, 2].

c) Separarea sarcinilor electrice de semn opus are loc în celulele PEC cu semiconductori în cîmpul electric permanent al joncţiunii semiconductor-electrolit. În cazul celulelor PEC fotogalvanice acest cîmp electric permanent lipseşte, speciile electroactive (ioni, molecule neutre, molecule excitate, radicali liberi) difuzează spre electrozi, ceea ce le separă fiind mai degrabă diferenţele vitezelor reacţiilor de electrod.

d) Transportul purtătorilor de sarcină are loc cu viteze mari în semiconductor pentru celulele PEC din categoria A, în timp ce pentru celulele PEC din categoria B are loc cu viteze incomparabil mai mici prin soluţia de electrolit (mobilităţile electronilor şi găurilor sînt de ordinul $10^2 - 10^3$ $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, în timp ce coeficienţii de difuzie ai ionilor sînt de ordinul 10^{-5} $cm^2 s^{-1}$). Aceste diferenţieri pe care le considerăm mai importante au determinat examinarea şi expunerea datelor esenţiale privind celulele PEC fotogalvanice într-un capitol distinct.

De la bun început considerarea punctelor a), c), d) permite efectuarea unui pronostic nu foarte favorabil privind eficienţele conversiei de energie ale celulelor PEC fotogalvanice. Natura purtătorilor de sarcini, potenţialele lor oxidoreducătoare, procesele separării de sarcini şi transportului purtătorilor respectivi nu permit, cel puţin în sistemele cunoscute pînă în prezent, ca celulele fotogalvanice să concureze cu celulele PEC

cu fotoelectrozi semiconductori. Cîteva cifre sînt elocvente: η_C pentru fotoelectroliza apei este ceva mai mic de 1% iar η_C pentru celulele PEC cu stocare atinge valori de 5 — 7%, în timp ce pentru celulele PEC fotovoltaice η_P depășește 10%. Comparativ, cea mai bună eficiență de conversie raportată a unui dispozitiv PEC fotogalvanic este $\eta_P \sim 0{,}3$ % [3], deși se pare că reprezintă o estimare optimistă. De regulă valorile curent raportate oscilează în domeniul $10^{-2} - 10^{-4}$% [4].

Ce determină sau mai precis ce a determinat marele număr de lucrări și studii dedicate acestui tip de conversie dacă rezultatele obținute nu permit o comparație favorabilă a eficiențelor de conversie de energie a celulelor fotogalvanice cu cele ale celulelor PEC cu semiconductori? Răspunsul este greu de formulat. Există totuși unele motivații:

a) Mai întîi celulele fotogalvanice, în varianta optimă a celulelor „subțiri", ar avea avantajul unui preț de cost foarte scăzut pe unitate de suprafață expusă iradierii solare și ar necesita tehnologii de fabricație nepretențioase.

b) În al doilea rînd, o sumă de studii teoretice privind eficiențele maxime de conversie a energei solare în energie electrică cu astfel de celule au avansat valori ale eficiențelor globale variind între 3 și 18% [5—8]. La prețul de cost scăzut menționat mai înainte, chiar o eficiență modestă de conversie de 5%—7% ar fi putut face din celulele fotogalvanice o alternativă seducătoare a celulelor fotovoltaice cu siliciu.

c) În al treilea rînd, obsesia conversiei energiei solare în energie electrică fără stocare, după modelul celulelor fotovoltaice, a polarizat interesul cercetătorilor asupra sistemelor fotoredox și celulelor fotogalvanice care să funcționeze în regim regenerativ continuu. Aceasta a adus un mare deserviciu domeniului, deoarece celulele fotogalvanice, care au fost concepute ca un corespondent electrochimic al celulelor fotovoltaice, nu aveau principial șanse de reușită (amintim fie și numai diferențele catastrofale de mobilități ale electronilor în semiconductori, respectiv ale coeficienților de difuzie a ionilor în soluție, precum și lipsa cîmpului electric separator).

Studii recente asupra celulelor fotogalvanice cu funcționare regenerativă ciclică [1] în sisteme de zeoliți de Ag [9, 10] au relevat posibilități reale de conversie și stocare a energiei solare. După opinia lui Calzaferri [1], ceea ce s-a realizat pînă acum ca informație și modelare asupra sistemelor fotochimice și celulelor fotogalvanice care fac uz de ele își dovedește utilitatea în primul rînd în evidențierea deficiențelor ce afectează acest tip de dispozitive. Totodată s-a produs o orientare înspre sistemele fotogalvanice cu stocare și sistemele mixte fotovoltaice-fotogalvanice [4].

Clasificările privind modurile de funcționare ale celulelor PEC cu electrozi semiconductori sînt valabile și pentru celulele PEC fotogalvanice. Reamintim doar tipurile extreme, cu referire expresă la tipul de conversie (reacție fotochimică) implicat în funcționarea celulelor fotogalvanice.

1. *Celule fotogalvanice cu funcționare regenerativă continuă.* În aceste celule conversia energiei libere a radiației luminoase este asigurată de *reacția de încărcare* (reactivi R_1, R_2; produși de reacție P_1, P_2):

$$R_1 + R_2 \xrightarrow{h\nu} P_1 + P_2 \quad (\Delta G + ve) \qquad (VI—1,1)$$

Reacţia de încărcare sau de lumină, care are loc pentru acest tip de celule pe electrodul iluminat sau în electrolit, în imediata sa vecinătate, este secondată de *reacţia termică inversă de întuneric*:

$$P_1 + P_2 \longrightarrow R_1 + R_2 \qquad \text{(VI—1,2)}$$

Reacţia de întuneric este suficient de rapidă pentru a împiedica separarea reactanţilor şi produşilor de reacţie, care se menţin în prezenţă în soluţia de lucru a celulei (electrolit) în condiţiile stabilirii fotostaţionarităţii (vezi § I.3).

Ambii produşi de reacţie difuzează către cei doi electrozi ai celulei fotogalvanice, unde reacţionează cu schimb de sarcină, refăcînd produşii de reacţie şi pompînd electroni în circuitul exterior al celulei. Reacţia electrochimică constituie *reacţia de descărcare* a celulei fotogalvanice:

$$P_1 - n_1 e \rightleftharpoons R_1$$

la ambii electrozi (VI—1,3)

$$P_2 + n_2 e \rightleftharpoons R_2$$

Reacţia de încărcare este endoenergetică şi trebuie să asigure toate cerinţele impuse unui proces fotochimic apt pentru conversia şi eventual stocarea energiei luminoase (§ I.1,2).

Reacţiile la electrod asociate cu fenomenele de transport de masă în interiorul celulei sînt exoenergetice şi restituie exteriorului o parte din valoarea ΔG a energiei luminoase convertită în energie chimică sub formă de lucru electric. Aceste procese trebuie să fie suficient de rapide pentru ca procesul disipativ de energie (VI — 1,2) să nu afecteze prea mult eficienţele de conversie a energiei luminoase în energie electrică prin intermediul energiei chimice cumulate de produşii de reacţie P_1 şi P_2.

Celulele fotogalvanice de acest tip, în care reacţiile de încărcare, termică şi descărcare se petrec în mediu omogen şi care nu posedă capacitate de stocare a energiei, sînt considerate în mod curent *celule fotogalvanice propriu-zise*. Aceste dispozitive furnizează tensiune electrică în circuit deschis şi respectiv curent electric în circuit închis exclusiv atît timp cît sînt iluminate, fiind corespondentul electrochimic al celulelor fotovoltaice cu joncţiune semiconductor-semiconductor sau semiconductor-electrolit [5].

2. *Celule fotogalvanice cu funcţionare regenerativă ciclică.* În aceste celule *reacţia de încărcare* este reacţia fotochimică (VI—1,1) care este de asemenea endoenergetică şi trebuie să fie eficientă (η_φ apropiat de unitate). *Reacţia termică inversă* este reacţia (VI—1,2), care în cazul sistemelor de acest tip este foarte lentă şi practic nesemnificativă. În acest caz, spre deosebire de cel al celulelor fotogalvanice propriu-zise, *nu se stabileşte fotostaţionaritatea*, ci produşii de reacţie P_1 şi P_2 pot fi separaţi şi stocaţi în condiţii optime.

Reacţia de descărcare nu mai comportă difuzia ambilor produşi de reacţie la ambii electrozi ci aceştia alimentează separat compartimentele anodic şi catodic ale celulei:

$$P_1 - n_1 e \longrightarrow R_1 \qquad \text{la anod}$$

$$P_2 + n_2 e \longrightarrow R_2 \qquad \text{la catod} \qquad \text{(VI—1,4)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Celulele fotogalvanice de acest tip, în care reacţiile menţionate, în special cea de încărcare şi cea termică inversă, nu comportă în mod obligatoriu iluminarea unui electrod sau a zonei limitrofe acestuia şi de asemenea pot avea loc la fel de bine în mediu omogen sau eterogen se numesc în limbaj curent *celule fotoregenerative* şi posedă *capacitate de stocare* intrinsecă.

Celulele fotoregenerative funcţionează în mod normal în regim ciclic încărcare sub iluminare-descărcare în întuneric. Etapa stocării energiei luminoase ca energie chimică este pentru aceste dispozitive un moment bine demarcat al funcţionării, spre deosebire de cazul celulelor fotogalvanice propriu-zise pentru care etapa respectivă este tranzitorie. Celulele fotoregenerative au multe puncte comune cu celulele PEC cu fotoelectrozi semiconductori şi stocare redox de energie (vezi § V.3) şi de asemenea cu sistemele fotochimice propriu-zise de conversie şi stocare de energie (vezi capitolul II). Anticipînd puţin, menţionăm că acest tip de celule fotogalvanice sînt candidaţi potenţiali în conversia practică şi stocarea de energie solară. Celulele fotogalvanice propriu-zise au de depăşit handicapul a 1 — 3 ordine de mărime ale eficienţelor practice de conversie. Prezentăm comparativ performanţele unor celule fotovoltaice cu joncţiune semiconductor-semiconductor [7] şi ale celei mai bine cotate celule fotogalvanice (Fe^{2+}/Fe^{3+} —I^-I^{3-}) în tabelul VI—1.

Tabelul VI—1

Performanţele unor celule fotovoltaice şi ale celulei fotogalvanice cu sistem redox Fe^{2+}/Fe^{3+} — I^-/I_3^- [7, 3, 11, 12]

Insolaţie AM1 ; * concentrare × 10 ; ** referinţa [3]

Celulă	Tensiune în gol V_0(V)	Curent de scurtcircuit i_S(mA cm^{-2})	Putere maximă (mW · cm^{-2})	Eficienţă de putere η_P(%)	Factor de umplere η_{i_V}
p-Si/*n*-Si	0,55	35	15	12	0,77
Cu_2S/CdS	0,53	24	10	6	0,75
$CuInSe_2$/CdS	0,5	38	11	11	0,60
GaAlAs/GaAs	1,0	21	16	15	0,75
$Fe^{2+}/Fe^{3+}I^-/I_3^-$	0,05—0,08	0,8—45*	1×10^{-3} 33×10^{-3}*	2×10^{-3} $7,7\times10^{-3}$ 0,3**	0,12—0,25

Diferenţele 1 şi 2 privitoare la celulele fotogalvanice sînt mai degrabă de regim de funcţionare decît principiale. Practic, toate celulele fotogalvanice au o oarecare capacitate de stocare. Interesant este faptul că eficienţele globale de conversie a energiei luminoase în energie electrică cresc odată cu creşterea capacităţii de stocare, comportare perfect explicabilă în lumina eficienţei scăzute a reacţiei (VI — 1, 2) şi totuşi majoritatea investigaţiilor au vizat sisteme cu comportament pregnant fotogalvanic

Scanned with OKEN Scanner

propriu-zis. Exemplul tipic este celula fotogalvanică utilizînd sistemul fotocromic redox Fe^{2+}/Fe^{3+} — I^-/I^{3+}, care în anumite condiții poate funcționa aproape în regim fotoregenerativ [13, 14].

Construcția celulelor fotogalvanice este în principiu foarte simplă: un recipient de formă adecvată, de regulă cuvă cu fețe plan paralele; o pereche de electrozi inerți (Pt, Au, C) sau selectivi (C sticlos, ceramici semiconductoare, electrode de specia II, exemplu Ag/AgCl) și o soluție de electrolit care conține sistemul fotochimic ce joacă rolul convertizorului. În general unul dintre electrozi, cel expus iluminării, trebuie să fie relativ transparent pentru radiația excitatoare (grile Pt, filme Pt sau Au semitransparente sau electrozi semiconductori transparenți cum sînt cei de SnO_2 dopați cu In). Electrozii semiconductori transparenți cum sînt cei de SnO_2 dopat (produse comerciale NESA sau NESATRON, vezi capitolul V) trebuie utilizați cu precauție deoarece pe de o parte nu rezistă în orice condiții de pH și de mediu, iar pe de altă parte pot transforma celula fotogalvanică într-o celulă fotovoltaică cu joncțiune semiconductor-electrolit. În capitolul V am arătat că pentru nivele Fermi redox ale cuplurilor redox din electrolit superioare nivelului Fermi al semiconductorului dopat de tip *n*, cum este cazul electrozilor transparenți de SnO_2 dopat cu In, nu se realizează o barieră de tip Schottky, ci o concentrare de purtători majoritari de sarcină. în cazul de față electroni, în semiconductor iar acesta se comportă foarte asemănător unui metal în contact cu un electrolit. Reținem deci precauția care trebuie să însoțească alegerea acestor electrozi de lumină, pentru a fi siguri de autenticitatea efectului fotogalvanic observat în celulele cu electrozi semiconductori transparenți.

Nu întotdeauna este necesar ca unul dintre electrozi să fie iluminat. Dacă reacția (VI—1,2) nu afectează serios gradul de conversie fotochimică a reactanților în produși, atunci reacția fotochimică poate fi realizată în exteriorul zonei electrozilor celulei. Figura VI—1 prezintă cîteva modele de celule fotogalvanice dintre cele mai uzuale. Modul foarte general de

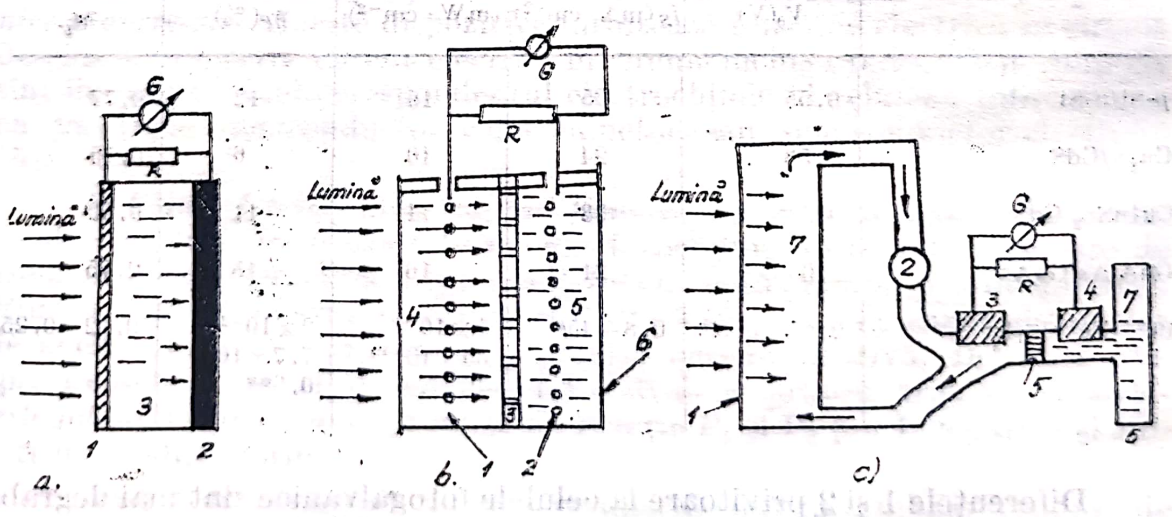


Fig. VI—1. — Modele de celule fotogalvanice;
a. celulă clasică: 1) electrod de lumină transparent; 2) electrod de întuneric, 3) soluția fotogalvanică R-rezistență de sarcină; G — galvanometru;
b. celulă cu diafragmă 1—2) electrozi grilă Pt; 3) diafragmă separatoare 4) compartiment de lumină; 5)compartiment de întuneric; 6) cuvă cu fețe optice plan paralele ce conține soluția fotogalvanică; c. celulă fără electrod luminat, 1) reactor fotochimic; 2) pompă peristaltică; 3)—4) electrozi; 5) diafragmă separatoare; 6) compartiment de întuneric; 7) soluția fotogalvanică.

funcționare al acestora este descris prin procesele (VI—1,1) — (VI — 1,3). Esențială este existența unei zone de soluție fotogalvanică iluminate și a uneia mai puțin luminate. Termenul de soluție fotogalvanică nu este corect dar are avantajul concizIunii și este larg utilizat. Vom înțelege prin soluție fotogalvanică soluția de electrolit ce conține sistemul fotochimic care servește drept convertizor cuantic al energiei luminoase în energie chimică și apoi prin intermediul electrozilor în energie electrică.

Pînă relativ recent majoritatea celulelor fotogalvanice performante, cum este cea cu fier-tionină [4, 7, 8, 15, 16] care a servit și servește ca model de celulă fotogalvànică propriu-zisă, au fost realizate în condițiile cele mai apropiate posibil de prevederile teoretice [5, 6, 7, 8, 15, 16]. Una dintre aceste condiții impune realizarea celulelor cu grosimi de strat foarte mici (10^{-2} — 10^{-3}cm) și cu suprafață mare total iluminată. Construcția unei asemenea celule este prezentată în figura VI—2 după Lichtin [16].

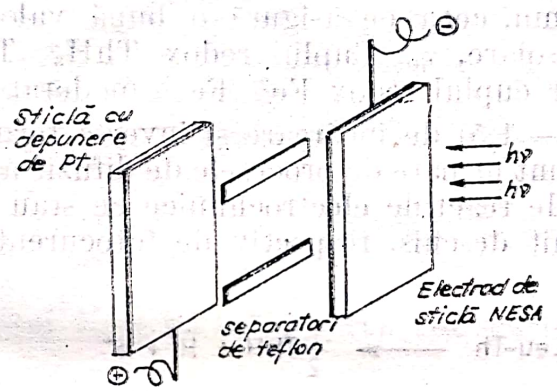


Fig. VI—2. — Construcția desfășurată a unei celule fotogalvanice în strat subțire, total iluminată [16], cu anod de SnO_2 și catod de platină.

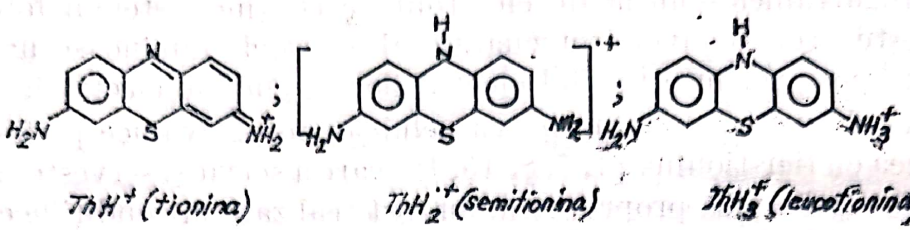
Reținem în încheiere definiția celulelor fotogalvanice ca dispozitive PEC de conversie a energiei luminoase în energie electrică prin intermediul energiei chimice a speciilor electroactive produse într-o reacție fotochimică care constituie convertizorul cuantic. Reacția fotochimică poate avea loc în mediu omogen sau eterogen, în masa electrolitului ce separă electrozii celulei PEC pe sau în vecinătatea unuia dintre electrozii celulei. O notă importantă o constituie transportul speciilor electroactive prin difuzie sau convecție spre electrozi și lipsa unui cîmp separator de sarcini.

Exemple de celule fotogalvanice din categoriile 1 și 2 sînt prezentate succint în cele ce urmează, urmînd a fi reluate în momentul discutării performanțelor lor și perspectivelor de utilizare în conversia și eventual stocarea de energie solară.

1) a) *Celula cu fier-tionină* a cărei construcție a fost descrisă în figura VI—2 a fost poate cea mai studiată celulă fotogalvanică fără capacitate de stocare [4—8, 15, 16] (vezi de asemenea trimiterile din [4 — 8] și [16]). Reacția globală care stă la baza funcționării celulei este următoarea :

$$\frac{1}{2}ThH^{+} + H^{+} + Fe^{2+} \xrightleftharpoons{h\nu} \frac{1}{2}Leu\text{-}Th + Fe^{3+} \qquad (VI—1,5)$$

Reacţia directă este endoenergetică, $\Delta G = 40$ kJ la pH 2 iar produşii de reacţie sînt practic incolori. Th^+ desemnează tionina iar Leu-Th desemnează leucoforma colorantului, avînd structurile :



ThH^+ (tionina) $ThH_2^{\cdot+}$ (semitionina) ThH_3^{2+} (leucotionina)

ThH_2^+, semitionina este intermediul principal al reacţiei fotochimice, pus în evidenţă prin metoda fotolizei fulger şi a cărei intervenţie în procesul conversiei a fost discutată în detaliu [15, 16, 17].

Tionina, ThH^+ absoarbe intens lumina în regiunea spectrală 500 nm $\leqslant \lambda \leqslant$ 700 nm, ceea ce asigură o bună valoare a eficienţei de utilizare a energiei solare, η_Q. Cuplul redox ThH_3^+/ThH^+ este electrochimic reversibil iar cuplul redox Fe^{2+}/Fe^{3+} moderat reversibil.

Reacţiile (VI — 1,5) de încărcare şi inversă termică care au loc la electrodul luminat sînt urmate de procesele de difuzie a produşilor de reacţie către acesta şi de reacţiile electrochimice ce stau la baza producerii de tensiune în circuit deschis, respectiv de fotocurent în circuit închis :

eficientă: $\frac{1}{2}\,\text{Leu-Th} \longrightarrow \frac{1}{2}\,ThH^+ + H^+ + e^-$

puţin eficientă: $Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$ la anodul luminat (VI—1,6)

$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$ la catodul neluminat (VI—1,7)

b) *Celula cu* $Ru(bip)_3^{2+}$—Fe^{3+} [18 — 20]

Reacţiile de încărcare, respectiv cea termică inversă sînt descrise de sistemul fotocromic redox :

$$Fe^{3+} + Ru(bip)_3^{2+} \underset{}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} Fe^{2+} + Ru(bip)_3^{3+} \qquad \text{(VI—1,8)}$$

Sistemul absoarbe radiaţiile în domeniul spectral vizibil 400 nm $\leqslant \lambda \leqslant$ 480 nm. Ambele cupluri redox suferă reacţii la electrozi cu viteze diferite dar spre deosebire de cazul sistemului fier-tionină complexul $Ru(bip)_3^{2+}$ suferă oxidare şi nu reducere la electrodul de lumină.

Celule fotogalvanice utilizînd cupluri redox înrudite au fost experimentate cu rezultate mai mult sau mai puţin încurajatoare [20 — 28], utilizînd albastru de metilen, electrozi sensibilizaţi cu coloranţi, sisteme de microemulsii sau ioni complecşi de Ru(II) cu alţi liganzi decît bipiridilul sau complecşi ai bipiridilului cu Os sau Mo.

Scanned with OKEN Scanner

2) *Celula cu clorură de nitrozil.* Reacțiile care stau la baza acestei celule fotoregenerative au fost discutate și în cadrul capitolului II din cu totul alt punct de vedere. În cazul celulei fotoregenerative ce utilizează acest sistem fotochimic, reacția netă de încărcare este:

$$2\,NOCl \xrightarrow{h\nu} 2\,NO + Cl_2 \qquad (VI-1,9)$$

Sistemul absoarbe lumina din domeniul vizibil în regiunea 400 nm $\leqslant$ $\leqslant \lambda \leqslant$ 650 nm cu un efect endoenergetic $\Delta G = +40$ kJ și cu bune eficiențe cuantice ($\eta_\varphi = 1$ în CCl_4 și $\eta_\varphi = 2$ în fază de gaz). Produșii de reacție NO și Cl_2 pot fi bine separați prin diferență de solubilitate în CCl_4[29, 30].

Reacția de întuneric:

$$2NO + Cl_2 - 2NOCl \qquad (VI-1,10)$$

este foarte lentă în fază de gaz dar destul de rapidă în soluție de CCl_4. Cu toate acestea, diferențele de solubilitate ale NO și Cl_2 în CCl_4 nu permit decît o recombinare lentă a componentelor, perfect controlabilă prin presiunea parțială a NO deasupra soluției de Cl_2 în CCl_4.

Reacția de descărcare a celulei utilizînd compartimente distincte pentru produși:

$$NO + \frac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow NOCl \qquad (VI-1,11)$$

a furnizat tensiuni în gol $V_0 = 0,21$ V și curenți de scurtcircuit $i_s = 8,1 \times$ $\times 10^{-3}$ A.cm^{-2}.

Tipurile 1 și 2 de celule fotogalvanice, adică cel fotogalvanic și cel fotoregenerativ, sînt extreme între care se plasează o varietate foarte largă de sisteme. De regulă acestea se numesc tot celule fotogalvanice deoarece produșii de reacție nu pot fi separați și nu alimentează compartimente distincte atunci cînd celula debitează curent. Reacția termică inversă fiind însă lentă sau depinzînd de procese fizico-chimice limitative de viteză, cum este de exemplu dizolvarea, celula posedă un pronunțat efect de stocare, funcționînd oarecum fotoregenerativ. Două exemple sînt ilustative în acest caz: celula fotogalvanică cu izomerizare *trans-cis* a acidului fumaric în maleic [5, 31] și celula fotogalvanică cu Ag/AgCl [5, 32].

Celula fotogalvanică cu izomerizare funcționează pe baza reacției:

$$trans\text{-}HO_2CCH{=}CHCO_2H \underset{h\nu}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} cis\text{-}HO_2CCH{=}CHCO_2H \qquad (VI-1,12)$$

deci în sistem dublu fotocromic (vezi § I.3) și realizează o stocare netă $\Delta G = +29$ kJ, din păcate doar pentru radiații cu $\lambda < 350$ nm, în regiune spectrală neinteresantă pentru conversia energiei solare, decît cel mult în sistem fotosensibilizat. Diferențele de solubilitate ale izomerilor și cele ale constantelor lor de ionizare fac ca celula fotogalvanică respectivă să funcționeze ca o celulă de concentrație cu ioni H_3O^+. Forța electromotoare teoretică a acestei celule a fost calculată conform relației deduse pentru condiții simplificate de funcționare [5, 31].

$$E \cong \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{cis}}{K_{trans}} \cdot \frac{C_{cis}}{C_{trans}} \qquad (VI-1,13)$$

unde K_{cis}, K_{trans} respectiv C_{cis}, C_{trans} sînt constantele de ionizare, respectiv concentraţiile celor doi izomeri în soluţie.

Celula fotogalvanică cu Ag/AgCl, care dealtfel prefigurează utilizările ei în formă perfecţionată [1, 10], are la bază fotodescompunerea endoenergetică a AgCl depusă pe un electrod de Pt sau ca membrană, în prezenţa sistemului redox Fe^{2+}/Fe^{3+} în mediu de HCl. Reacţia de încărcare este sensibilă la radiaţii cu lungimi de undă $\lambda < 405$ nm dar se autofotosensibilizează pentru radiaţii din domeniul vizibil $\lambda > 400$ nm [1] şi decurge cu eficienţe cuantice mici $\eta_\varphi \sim 0{,}02$:

$$AgCl \xrightarrow{h\nu} Ag + \frac{1}{2}Cl_2 \qquad (VI-1{,}14)$$

$$\frac{1}{2}Cl_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Cl^- + Fe^{3+} \qquad (VI-1{,}15)$$

Reacţia termică inversă este foarte lentă :

$$Ag + \frac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow AgCl \qquad (VI-1{,}16)$$

cu toate că entalpia ei liberă este apreciabilă. În acest fel se reuşeşte stocarea unei importante fracţiuni din energia luminii absorbite. Modul de funcţionare al acestei celule fotogalvanice poate fi uşor înţeles din figura VI–3. Electrodul B (de întuneric) este un electrod inert de Pt sau C poros.

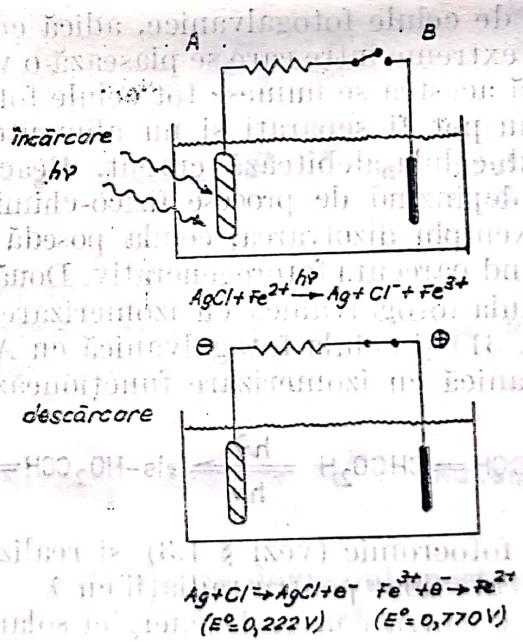


Fig. VI–3. — Modul de funcţionare al celulei fotogalvanice cu Ag/AgCl [5].

Soluţia fotogalvanică conţine $FeCl_2$ 10^{-2} M în HCl 0,2M. La încărcare în circuit deschis, în sistem apare Fe^{3+} care difuzează la electrodul B. La descărcare electrodul A se comportă ca anod iar electrodul B catod. Tensiunea în gol a unei astfel de celule depăşeşte 1V, ceea ce reprezintă foarte mult comparativ cu alte dispozitive de acelaşi tip sau chiar celule

fotovoltaice. În plus celula poate debita curenți destul de mari. Celula funcționează fotoregenerativ dar fără separarea produșilor de reacție.

O altă categorie de celule fotogalvanice avînd capacitate de stocare dar care nu aparțin nici tipului pur fotoregenerativ nici tipului ilustrat de celula fotogalvanică cu Ag/AgCl este aceea a celulelor fotogalvanice cu capacitate de stocare și cu încărcare în regim de circuit exterior închis. Pentru a sublinia diferențele specifice, menționăm faptul că în exemplul precedent, celula fotogalvanică cu Ag/AgCl nu putea realiza încărcarea decît în circuit exterior deschis. Celulele fotogalvanice aparțin tipului regenerativ ciclic cu încărcare în circuit închis.

O astfel de celulă fotogalvanică este constituită din două semicelule separate printr-o diafragmă semipermeabilă care împiedică amestecarea reactanților. Semicelula de lumină comportă un electrod inert (Pt, Au) cufundat într-o soluție conținînd un colorant și o substanță oxidantă sau reducătoare. Semicelula de întuneric comportă de asemenea un electrod inert cufundat într-o soluție a unui cuplu oxido-reducător. Condiția importantă este ca potențialul redox al semicelulei de întuneric să fie situat între valorile potențialului semicelulei de lumină care corespund situației de iluminare, respectiv situației de întuneric.

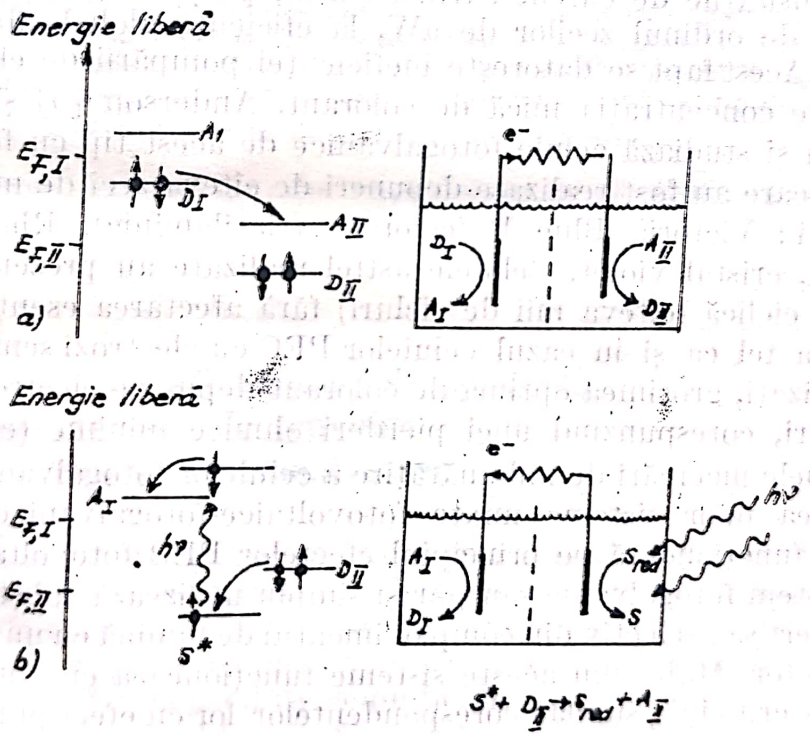


Fig. VI—4. — Modul de funcționare al unei celule fotogalvanice cu stocare, sensibilizată cu colorant [5];
(a) — Descărcarea termodinamic spontană a celulei la întuneric;
(b) — Reîncărcarea indusă de lumină, cu posibilitate de extragere parțială de putere electrică.

Funcționarea unei astfel de celule fotogalvanice a fost explicată de Tributsch [33] și este prezentată schematic în figura VI-4. În lipsa iluminării (a) are loc reacția globală redox spontană:

$$D_I + A_{II} \longrightarrow A_I + D_{II} \qquad (VI-1,17)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde D_I, A_I și respectiv D_{II}, A_{II} sînt cuplurile donor-acceptor de electroni din compartimentul de întuneric, respectiv de lumină. Transferul de electroni are loc de la cuplul D_I, A_I, la cuplul D_{II}, A_{II} și celula se descarcă. Diagrama nivelelor Fermi redox (stînga) ale cuplurilor respective explică sensul circulației sarcinilor.

La iluminare (b), prezența sensibilizatorului asigură inversarea raportului concentrațiilor speciilor oxidoreducătoare din cele două compartimente, prin pomparea de electroni pe care acestea o efectuează asupra lui A_I. Acest lucru este posibil deoarece se știe că în stare excitată moleculele coloranților (și nu numai) sînt donori respectiv acceptori de electroni mult mai energici decît în stare fundamentală. În exemplul dat colorantul trece din forma sa redusă în forma sa oxidată și pe seama acestui proces curentul circulă în celulă în sens invers decît în cazul descărcării spontane (vezi diagrama nivelelor Fermi redox din stînga).

Similar se poate imagina o celulă fotogalvanică în care colorantul este redus. Astfel de celule fotogalvanice au fost construite cu următoarele cupluri redox și coloranți : proflavină sau fenosafranină cu acid ascorbic sau EDTA ca reducători ; SnF_6^{2-}/SnF_6^{4-} sau Fe^{3+} (EDTA) /Fe^{2+} (EDTA) [34]. Performanțele de circuit deschis ale acestor celule au fost destul de atrăgătoare, ~ 0,4V modificare a diferențelor de potențial sub iluminare dar densitățile de curent extrase nu au putut asigura decît puteri foarte mici, de ordinul zecilor de μW, la eficiențe globale de conversie $\eta_P \sim 0{,}002$. Acest fapt se datorește ineficienței pompării de electroni determinate de concentrația mică de colorant. Anderson [5] și Memming [35] propun și studiază celule fotogalvanice de acest tip cu fotoelectrozi metalici pe care au fost realizate depuneri de cîteva zeci de monostraturi de coloranți : Victoria Blue B (colorant triarilaminic), Rhodamină B, fluoresceină, cristal violet. Celulele astfel realizate au prezentat o bună funcționare ciclică (cîteva mii de cicluri) fără afectarea esențială a colorantului. La fel ca și în cazul celulelor PEC cu electrozi semiconductori fotosensibilizați, grosimea optimă de colorant depus pe electrod este ~10 monostraturi, corespunzînd unei pierderi ohmice minime (capitolul V).

Ultimele încercări de îmbunătățire a celulelor fotogalvanice constau în realizarea unor sisteme mixte fotovoltaice-fotogalvanice în care o semicelulă funcționează pe principiul efectelor PEC fotovoltaice iar cealaltă pe sistem fotogalvanic sau pur și simplu utilizează substituirea electrodului inert sau selectiv din compartimentul de lumină cu un fotoelectrod semiconductor. Multe din aceste sisteme funcționează cu donori de electroni „de sacrificiu", similar corespondentelor lor cu efect pur fotovoltaic. [36—39]. Figura VI—5 prezintă o astfel de celulă mixtă cu sistem semiconductor microeterogen (CdS) (vezi § V.5) cu efect mixt fotogalvanic-fotovoltaic. Performanțele sînt : tensiunea în gol, $V_0 = 0{,}8V$; curent de scurtcircuit $i_s = 3mA$; randament de putere global $\eta_P = 0{,}15\,\%$. Celula are și oarecare capacitate de stocare. Ea funcționează pe baza consumului permanent de donor de electron „de sacrificiu", EDTA.

Aceste sisteme hibride reprezintă în opinia noastră încercări ce merită titlul de curiozități. Ele pot fi eventual utilizate ca dispozitive de studiu dar în nici un caz nu se pretează unor viitoare utilizări practice. Complexitatea deosebită nu le asigură o funcționare previzibilă și în plus necesită

Scanned with OKEN Scanner

consumul unor donori de electroni scumpi și puri. În nici un caz nu pot concura ca eficiență sistemele PEC microeterogene care produc combus-

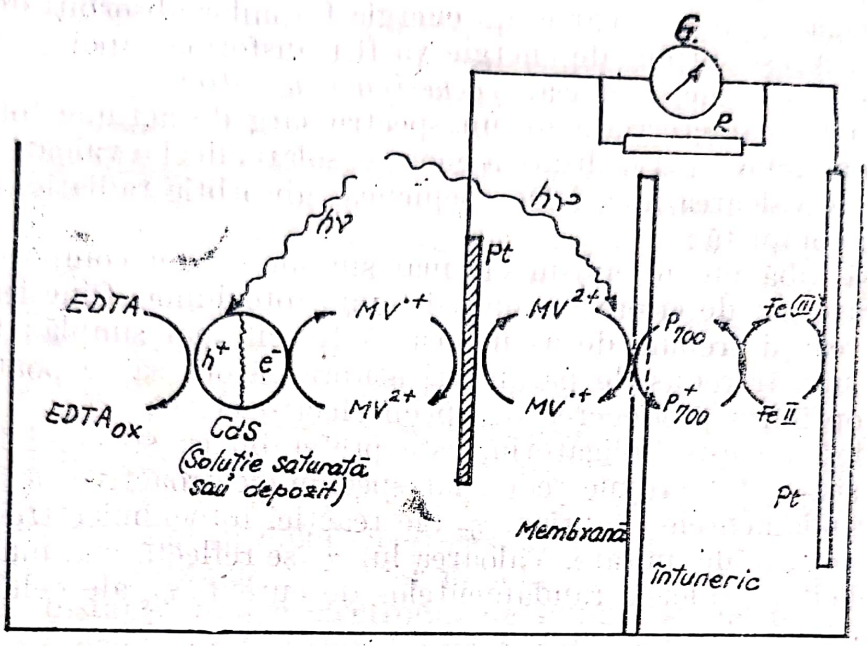


Fig. VI—5. — Celulă mixtă fotogalvanică-fotovoltaică cu membrană fotosensibilizată și cu funcționare în regim de sacrificiu [40] MV, MV$^+$ formele oxidată respectiv redusă a metilviologenului. P$_{700}$, P$^{700}_+$ sînt formele redusă respectiv oxidată ale clorofilei tip P$_{700}$. R — rezistență de sarcină; G — galvanometru.

tibili gazoși pe baza consumului unor donori de electroni de tipul poluanților din apele reziduale.

VI.2. Evaluări ale eficiențelor de conversie și ale performanțelor de tensiune și curent ale celulelor fotogalvanice

Tendința inițială marcantă de a transforma celulele fotogalvanice în concurenți ai celulelor fotovoltaice a determinat efectuarea unor studii și analize teoretice ale eficiențelor de conversie maxim posibile ale acestor dispozitive în varianta exclusivă a funcționării în regim regenerativ continuu, adică fără capacitate semnificativă de stocare a energiei luminoase ca energie chimică [4, 6, 7, 8]. Aceste studii au avut în vedere următoarele procese importante care însoțesc conversia energiei luminoase în energie electrică în celulele fotogalvanice propriu-zise:

a) reacția fotochimică propriu-zisă care joacă rolul convertizorului cuantic și care poate avea loc în masa soluției fotogalvanice în spațiul imediat învecinat electrodului de lumină sau chiar pe acest electrod. Această reacție comportă și reacția termică inversă;

b) transportul speciilor electroactive rezultate în urma reacției fotochimice la electrozi prin procesele de convecție și difuzie;

c) reacțiile electrochimice pe care aceste specii electroactive le determină și care sînt sursa diferențelor de potențial și fotocurenților observați.

a) *Reacția fotochimică* trebuie să fie caracterizată de cîteva proprietăți importante și anume:

— să fie endoenergetică ($\Delta G > 0$) astfel încît produșii de reacție să poată înmagazina o cotă parte din energia fotonilor absorbiți de sistemul fotochimic. Acest surplus de energie va fi transformat apoi, cu pierderile de rigoare, în energie electrică, *regenerînd reactanții*;

— să fie caracterizată de un spectru larg de acțiune fotochimică. Se asigură astfel o bună utilizare a energiei solare, deci o valoare a lui η_{abs}, apropiată de valoarea lui η_Q. De asemenea, absorbția radiației trebuie să fie practic completă;

— să aibă un mecanism cît mai simplu, să nu comporte procese parazite care pot deteriora în timp sistemul fotochimic. Cinetica globală a acestei reacții trebuie de asemenea să fie cît mai simplă; trebuie să existe un număr redus de parametri asupra cărora să se poată acționa pentru a optimiza producerea de specii electroactive;

— deși nu este obligatoriu, este preferabil ca sistemul fotochimic să fie un sistem fotocromic redox iar speciile electroactive să fie ioni;

— randamentele cuantice η_φ ale reacției fotochimice trebuie să fie cît mai apropiate de unitate. Valoarea lui η_φ se reflectă mai mult sau mai puțin explicit în valorile randamentelor de curent η_{i_S} ale celulelor fotogalvanice;

— cantitatea de energie înmagazinată de speciile electroactive, adică în bună măsură natura reactanților și produșilor de reacție, influențează direct randamentele de tensiune η_{Vo} ale celulelor fotogalvanice;

— reacția termică inversă trebuie să fie lentă, astfel încît să se poată atinge grade mari de conversie ale reactanților în produși de reacție. Caracterizarea „lentă" este foarte confuză dacă nu se specifică în raport cu cine. Astfel reacția termică inversă trebuie să fie substanțial mai lentă decît cea fotochimică directă (sistem simplu fotochimic) dar acest lucru nu este suficient. Reacția termică inversă trebuie să fie mai lentă decît reacțiile speciilor electroactive la electrozii celulei fotogalvanice. În această situație se acționează în mod favorabil asupra factorului de umplere η_{iV} al celulelor fotogalvanice;

— soluția fotogalvanică trebuie să nu necesite cantități mari de reactanți iar aceștia să fie comuni și ieftini, ușor de manipulat și netoxici.

După cum se vede de la bun început, o importantă contribuție în realizarea unei celule fotogalvanice performante o joacă fotochimia soluției fotogalvanice. Analizele teoretice menționate pleacă evident de la îndeplinirea în bune condiții a acestor deziderate. Realizarea concretă însă a acestora este departe de a fi satisfăcătoare. Exigențele menționate pun în legătură problemele conversiei fotogalvanice cu cele ale reacțiilor cu transfer de electron din soluții omogene [40 — 42]. Foarte multe aspecte ale acestor tipuri de reacții sînt exemplificate dealtfel de sisteme fotoredox utilizate în celulele fotogalvanice, cum este cazul $Ru(bip)_3^{2+}$ [43] sau sistemul tiazină — Fe^{2+} [44, 45]. Mai importante par a fi referirile la sisteme fotoredox potențial utile sau care deja și-au dovedit utilitatea în realizarea unor celule fotogalvanice cu eficiențele cele mai mari obținute pînă acum, cum este sistemul:

$$Fe^{2+}_{aq}/Fe^{3+}_{aq} - I^-/I_3^-,\ FeBr_2^+ \text{ sau } FeI_2^+ \text{ [3,46 — 48].}$$

Discuția acestor aspecte angajează teme care nu fac obiectul prezentului capitol dar care trebuie să fie avute permanent în vedere de oricine se ocupă de probleme legate de conversia fotogalvanică a energiei solare.

Scanned with OKEN Scanner

b) *Transportul speciilor electroactive* către electrozii celulei fotogalvanice este unul din factorii esenţiali al reducerii eficienţelor globale de conversie şi curenţilor de scurtcircuit, i_s. Primele celule fotogalvanice comportau straturi groase de electrolit, de ordinul centimetrilor şi evident membrane separatoare. Transportul prin convecţie este supus unor fluctuaţii foarte deranjante pentru funcţionarea celulelor fotogalvanice iar transportul difuzional este practic cu 6 — 8 ordine de mărime mai lent pentru ioni în soluţie decît pentru purtătorii de sarcină electroni-găuri în semiconductor. Dată fiind existenţa reacţiei termice inverse ca etapă inerentă a funcţionării celulelor fotogalvanice, transportul speciilor electroactive trebuie să competiţioneze eficient cu reacţia termică inversă, pentru a reduce la minim pierderile de energie datorate sistemului fotochimic (sistem fotocromic redox).

Acesta este unul dintre motivele esenţiale care au determinat construcţia celulelor fotogalvanice în straturi subţiri de soluţie de lucru şi cu iluminare totală (fără diafragmă). Asigurarea unui strat de soluţie fotogalvanică cu grosime $10\mu m \leqslant X_L \leqslant 100\ \mu m$ determină în exclusivitate un transport difuzional al speciilor electroactive. Considerînd o valoare medie a coeficientului de difuzie al ionilor în soluţie, $D \sim 10^{-5}\ cm^2s^{-1}$, aceştia ar parcurge distanţa dintre electrodul de lumină şi cel de întuneric în $10^{-5} - 10^{-2}$ s, ceea ce este rezonabil pentru duratele de viaţă ale radicalilor ioni ai unor coloranţi ($10^{-3} - 10^{-1}$s) dar este nepotrivit pentru duratele de viaţă ale stărilor excitate de triplet ale moleculelor în soluţii ($10^{-3} - 10^{-7}$ s). Dacă reacţiile la electrozi sînt foarte rapide, atunci fotocurentul obţinut este limitat difuzional.

c) *Reacţiile speciilor electroactive* sînt al treilea factor esenţial care afectează performanţele celulelor fotogalvanice. Cineticile reacţiilor de electrod ale speciilor implicate în efectul fotogalvanic necesită un studiu detaliat atît în condiţii de întuneric cît şi sub iluminare prin metodele şi tehnicile specifice electrochimiei. Dintre acestea menţionăm ca utilizare curentă în cazul proceselor fotogalvanice, ciclovoltametria, în special pentru evidenţierea gradului de reversibilitate a cuplurilor redox implicate în transferul de electroni la electrodul luminat şi a constanţei proprietăţilor acestuia în cazul acoperirii cu pigmenţi fotosensibilizatori [26, 27]. De asemenea este foarte utilizată tehnica discului rotitor transparent [49,50].

Complicaţii creează pentru cinetica reacţiilor de electrod situaţia fotoelectrozilor sensibilizaţi cu pigmenţi. Astfel, transferul de electron de la colorantul excitat la electrod este mult facilitat dar curentul este limitat de viteza transferului de electron de la cuplurile redox din soluţie la colorant [51, 52].

Cea mai simplă situaţie este aceea în care soluţia fotogalvanică are o concentraţie suficientă de electrolit de bază, astfel încît migraţia ionică a speciilor electroactive produse în reacţia fotochimică poate fi neglijabilă. Dat fiind un sistem fotogalvanic simplu [7]:

$$A + Z \underset{k_-}{\overset{h\nu,\ k}{\rightleftharpoons}} B + Y \qquad (VI-2,1)$$

unde k şi k_- sînt constantele de viteză ale proceselor, ambele cupluri redox A/B şi Y /Z vor dicta potenţialul electrodului iluminat. Ponde-

Scanned with OKEN Scanner

rea fiecărui cuplu va depinde în bună măsură de reversibilitatea sau ireversibilitatea acestuia în raport cu electrodul în cauză.

În general o soluție fotogalvanică comportă mai mult de două cupluri redox. Valoarea potențialului electrodului luminat în aceste condiții este determinată în principiu de toate cuplurile redox prezente. Albery și Foulds [8] consideră o situație numai cu puțin mai complicată decît cea corespunzătoare relației (VI—2,1) și dezvoltă un model care, ca și cel al lui Albery și Archer [7], permite evaluarea tensiunii în gol și valorile puterii ce se poate extrage dintr-o celulă fotogalvanică sub iluminare. Bonciocat și colaboratorii [53] a dezvoltat pe baze cinetice și termodinamice un tratament teoretic care permite evaluarea potențialului mixt al unui electrod atunci cînd reacțiile de electrod ale cuplurilor redox în prezență prezintă atît limitări de transfer de sarcină cît și limitări difuzionale. Potențialul mixt este exprimat ca media ponderată a tensiunilor electrice reversibile Nernst ale tuturor reacțiilor individuale ce au loc simultan la electrod. Acest tratament al multielectrodului redox permite în cazul unui sistem fotogalvanic de tipul (VI—2,1) evaluarea prin proceduri experimentale simple a constantei de echilibru, a constantelor de viteză, a inversului curentului global în sistem și a vitezei reacției fotochimice directe. Ceea ce este mai important, se poate stabili care este cuplul redox determinant. Procedura a fost exemplificată pentru cazul sistemului fotogalvanic $Ru(bip)_3^{2+}$ /$Ru(bip)_3^{3+}$ —Fe^{2+}/Fe^{3+}.

Analizele teoretice ale lui Archer și Albery [7, 8] pun în joc în special distanțele caracteristice ale sistemului fotogalvanic [11]. Astfel sînt definite următoarele mărimi:

a) X_L — distanța dintre electrozi care în cazul celulelor fotogalvanice subțiri considerate este mai mică de 10^{-1} cm.

b) X_ε — distanța (lungimea) de absorbție, definită ca:

$$X_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon[A]} \qquad \text{(VI—2,2)}$$

unde ε este absorbtivitatea molară a speciei A iar [A] este concentrația acesteia. X_ε corespunde unei absorbții de 90% a radiației excitatoare.

c) X_G — distanța (lungimea) de generare, definită ca:

$$X_G = \left(\frac{D}{\varphi\varepsilon I_0}\right)^{1/2} \qquad \text{(VI—2,3)}$$

unde D este coeficientul de difuzie al speciilor B iar I_0 este corespondentul lui J_S din paragraful I—5, exprimat în $E.m^{-2} \cdot s^{-1}$.

d) X_K — distanța (lungimea) cinetică, definită ca:

$$X_K = \left(\frac{D}{k[Y]}\right)^{1/2} \qquad \text{(VI—2,4)}$$

unde [Y] este concentrația produsului de reacție Y. Semnificațiile lui X_G și X_K sînt următoarele: X_G este distanța medie pe care o poate parcurge difuzional substanța A, sub iradiere, înainte de a fi convertită fotochimic

Scanned with OKEN Scanner

în B; X_K este distanța medie pe care o poate parcurge difuzional B înainte de a fi convertit termic în A.

O observație este strict necesară. Aceste mărimi au fost introduse în modelele lui Archer și Albery în accepțiunea că viteza reacției fotochimice este dată de expresia:

$$v = \varphi \varepsilon [A] I_0 \qquad (VI-2,5)$$

similară expresiei (I—5,5) valabilă în cazul absorbțiilor slabe, deci în cazul reacției ce are loc în imediata vecinătate a electrodului de lumină. Pentru ca v să aibă dimensiunile $M.s^{-1}$, este necesar ca I_0 să aibă dimensiunile $E.cm^{-2}.\ s^{-1}$, iar ε este egal în acest caz cu $2303\ \varepsilon_{10}$, unde ε_{10} este absorbtivitatea molară zecimală ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$). Nu este sigur că în modelele respective s-a lucrat cu absorbtivitatea morală naturală în locul celei zecimale.

Care sînt rezultatele esențiale ale modelelor lui Archer și Albery? Modelul lui Archer stabilește că în cazul celulelor fotogalvanice cu electrozi depărtați situația optimă este cea a unui cuplu reversibil și a altui cuplu ireversibil la electrozi. Celula se comportă ca o celulă de concentrație, V_0 fiind dat de relația:

$$V_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_L b_D}{b_L a_D}$$

unde a, b sînt concentrațiile [A], [B] la electrodul iluminat L, respectiv în întuneric, D; $\frac{RT}{F}$ la 25°C are valoarea 59 mV.

Celula fotogalvanică poate dezvolta tensiuni în gol favorabile. Sub sarcină însă valoarea curentului scade foarte rapid, datorită polarizării de concentrație. Eficiența de tensiune $\eta_{V0} = 0,02 \sim 0,3$ iar eficiența globală nu poate depăși sensibil valoarea $\eta \sim 0,01\%$.

Pentru cazul optim al celulei „subțiri" în aceleași condiții de un cuplu reversibil și altul ireversibil și de electrozi selectivi pentru fiecare cuplu: $V_0 = 0,5 - 1,3$ V; $\eta_{V0} \sim 0,7$ și $\eta = 7-18\%$. Condițiile cerute pentru reacția fotochimică, pentru construcția celulei și caracteristicile electrochimice ale cuplurilor redox și ale electrozilor sînt foarte restrictive și nu pot fi îndeplinite de sistemele reale. Astfel cele mai bine cotate sisteme fotogalvanice, fier-tionină și $Ru(bip)_3^{2+}$ — fier nu au reușit performanțe mai bune de 0,5—0,18 V și curenți de scurtcircuit de ordinul $10^1 - 10^2\ \mu A.\ cm^{-2}$. Eficiențele cele mai bune nu au depășit $\eta \sim 0,03\%$.

Modelul lui Albery [8] derivat din cel al lui Archer [7] stabilește în ultima instanță condiția de optim pentru o celulă fotogalvanică propriu-zisă:

$$10X_\varepsilon \approx X_G \approx \frac{1}{2} X_K < \frac{1}{2} X_L$$

Pentru o celulă fotogalvanică „subțire", în cazul cel mai fericit:
$X_G \sim 10^{-3}$ cm; $X_\varepsilon = 10^{-4}$ cm, deci $[A] = 0,1$ M; $X_K \sim 2 \times 10^{-3}$ cm, deci $k[Y] = 40\ s^{-1}$; $X_L > 2 \times 10^{-3}$cm.

Scanned with OKEN Scanner

Chiar dacă aceste cerințe sînt acceptabil îndeplinite de sistemele reale, în special de celula fier-tionină, cineticile de electrod ridică probleme serioase în ceea ce privește îndeplinirea condiției de selectivitate. Consecința este că între eficiențele globale prevăzute de teorie și cele practice există o discrepanță de 3 ordine de mărime. Principalele diferențe apar în valorile lui η_{r0} și η_{abs} dar și în neîndeplinirea corespondenței dintre X_ε și X_K.

Modelele teoretice amintite, din care nu au fost prezentate decît unele premise și consecințe, sînt în dezacord flagrant cu rezultatele obținute pentru celulele fotogalvanice reale. Acest dezacord poate fi explicat într-o anumită măsură prin neîndeplinirea unor cerințe ale modelelor de către sistemele reale. Rămîne însă o zonă de incertitudine care nu mai poate fi explicată decît prin faptul că modelele respective nu iau în considerație aspecte esențiale ale fenomenelor fotogalvanice, care deocamdată scapă analizei.

O abordare a sistemelor fotogalvanice dintr-un punct de vedere prin excelență practic este cea a lui Calzaferri [1, 9, 5]. El generalizează termenul de celulă fotogalvanică incluzînd în definiție toate dispozitivele în mediu omogen și eterogen care transformă energia luminoasă în energie electrică prin intermediul energiei chimice (reacția fotochimică este convertizorul cuantic) cu sau fără efect de stocare. În abordarea sistemelor fotoredox utilizate în celulele fotogalvanice el este interesat în primul rînd de măsura concretă în care aceste sisteme sînt deviate din starea de echilibru termodinamic. Măsura acestei deviații este *gradul de reducere* al sistemului, r. Acest parametru, care servește în principal evaluării concentrațiilor de echilibru, respectiv de neechilibru ale speciilor electroactive din sistem, este o măsură a numărului de echivalenți redox dobîndiți de un sistem iluminat în raport cu starea sa inițială de echilibru. Calculul său efectiv se particularizează pentru fiecare sistem fotogalvanic concret. Astfel pentru sistemul : $Fe^{2+} - I^-/I_3^-$ [1, 54] care comportă reacțiile :

$$2Fe^{3+} + 3I^- \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} 2Fe^{2+} + I_3^- \qquad K = 9{,}94 \times 10^7\ M^{-2} \qquad \text{(VI—2,6)}$$

$$I_S \text{ sau } I_3^- \xrightarrow[\lambda > 400\,nm]{h\nu} (I_2 \text{ sau } I_3^-)^* \qquad \text{(VI—2,7)}$$

$$(I_2 \text{ sau } I_3^-)^* + 2Fe^{2+} \longrightarrow (2I^- \text{ sau } 3I^-) + 2Fe^{3+} \qquad \text{(VI—2,8)}$$

trebuie considerate următoarele echilibre în soluție apoasă de H_2SO_4 :

$$I_2 + I^- \underset{}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} I_3^- \qquad K_2 = 714{,}3\ M^{-1} \qquad \text{(VI—2,9)}$$

$$I_2(\text{solid}) \underset{}{\overset{K_3}{\rightleftharpoons}} I_2(\text{dizolvat}) \quad K_3 = 1{,}34 \times 10^{-3}\ M \qquad \text{(VI—2,10)}$$

$$Fe^{3+} + I^- \underset{}{\overset{K_4}{\rightleftharpoons}} FeI^{2+} \qquad K_4 = 708\ M^{-1} \qquad \text{(VI—2,11)}$$

$$Fe^{3+} + SO_4^{2-} \underset{}{\overset{K_5}{\rightleftharpoons}} FeSO_4^+ \qquad K_5 = 204\ M^{-1} \qquad \text{(VI—2,12)}$$

$$Fe^{2+} + SO_4^{2-} \underset{}{\overset{K_6}{\rightleftharpoons}} FeSO_4 \qquad K_6 = 30\ M^{-1} \qquad \text{(VI—2,13)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Gradul de reducere se exprimă în acest caz prin relația :

$$r = \frac{[I^-] + [I_3^-] + [FeI]^{2+} + 2[FeI]_2^+ + [Fe^{2+}] + [FeSO_4]}{I_{tot} + M_0} \qquad (VI-2,14)$$

unde I_{tot} este concentrația totală a iodului iar M_0 cea a ionilor Fe^{3+} și Fe^{2+} complexați sau nu :

$$I_{tot} = [I^-] + 2[I_2]_{dizolvat} + 3[I_3^-] + [FeI^{2+}] + 2[FeI_2^+] + 2\frac{[I_2]_{solid}}{V} \qquad (VI-2,15)$$

unde V este volumul sistemului de reacție.
Cunoscînd suplimentar și concentrația globală a ionilor SO_4^{2-} :

$$S_0 = [SO_4^{2-}] + [FeSO_4^+] + [FeSO_4] \qquad (VI-2,16)$$

se poate calcula ansamblul valorilor concentrațiilor speciilor electroactive din sistem la echilibru termic de întuneric și în condiții de fotostaționare, din cunoașterea lui I_{tot} ; M_0 și a sumei : $[I_2]_{dizolvat} + [I_3^-]$ accesibilă experimental.

Cunoașterea detaliată a concentrațiilor speciilor electroactive permite calculul aproximativ al potențialelor cuplurilor redox Fe^{2+}/Fe^{3+} și I^-/I_3^- la electrozii selectivi, din relații de tip Nernst :

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{F}\ln\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (VI-2,17)$$

$$E_{I_3^-/I^-} = E^0_{I_3^-/I^-} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \qquad (VI-2,18)$$

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77 \text{ V}$$

$$E^0_{I_3^-/I^-} = 0{,}534 \text{ V}$$

Figura VI—6 prezintă acordul acceptabil dintre valorile calculate și cele determinate experimental pentru cuplurile redox considerate.

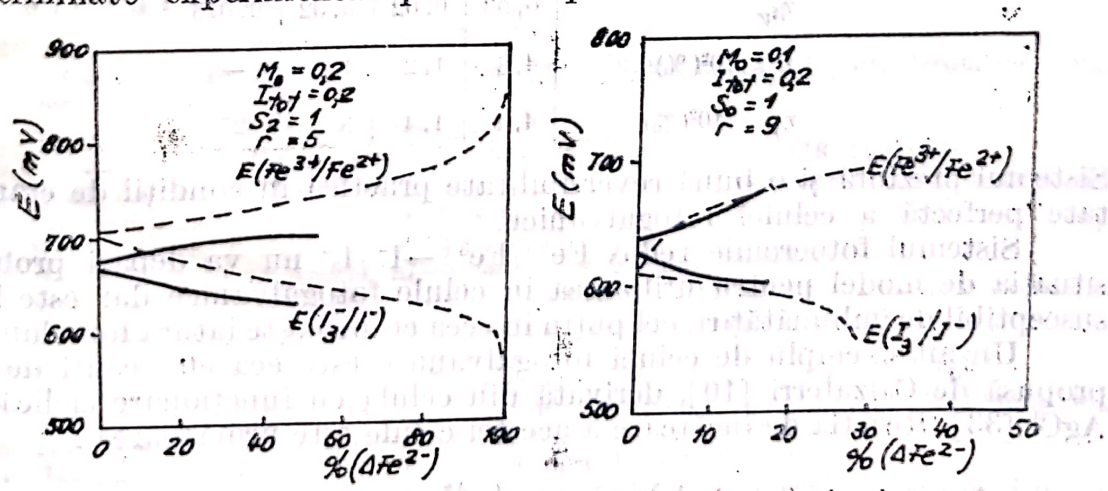


Fig. VI—6. — Comparația dintre valorile calculate (——) și cele măsurate (—) ale potențialelor de electrod pentru două soluții diferite.

Procedeul lui Calzaferri nu servește în fapt decît pentru evaluarea tensiunilor în gol maxime, V_0, ce pot fi furnizate de un sistem fotocromic redox, și eventualele variații ale acestora cu gradul de reducere, r, deci indirect cu iluminarea.

VI.3. Exemple de celule fotogalvanice eficiente

O astfel de celulă fotogalvanică, cu o apreciabilă capacitate de stocare este cea care utilizează sistemul fier-iod, prezentat anterior. Bauman, Grüniger și Calzaferri [3] studiind această celulă în sisteme cu electrozi selectivi [55], evaluează eficiența $\eta_P \sim 0{,}05\,\%$ la iradierea cu lumină monocromatică și $\eta_P \sim 0{,}3\,\%$ la iradierea cu lumină albă, acestea fiind cele mai bune valori obținute pînă acum cu o celulă fotogalvanică.

Rezultate asemănătoare am obținut independent [11—14] într-o celulă cu electrozi inerți (Pt, grafit) cu același sistem, evaluînd totodată și eficiențele parțiale de conversie. Rezultate tipice sînt prezentate în tabelul VI—2.

Tabelul VI—2

Performanțele celulei fotogalvanice cu sistem $Fe^{2+}/Fe^{3+}—I^-/I_3^-$ în diferite condiții. ($t = 25°C$; $M_0 : I_{tot} = 1 : 1$).

$\lambda_{iradiere}$ (nm)	405	436	546	Lumină albă
V_0(mV)	56	65	53	74
I_S(mA cm^{-2})	15,5	31	21	46
P(μW · cm^{-2})	22,7	30	20,3	45
$\eta_a \times 10^2$	2,5	0,61	1,3	—
η_{i_S}	0,34	0,34	0,34	—
$\eta_{V_0} \times 10^2$	3	3,4	2,8	3,9
η_{i_V}	0,03	0,02	0,02	0,013
$\eta \times 10^2$(%)	4,3	1,2	1,1	—
$\eta_P \times 10^2$(%)	4,4	1,4	3	27

Sistemul prezintă și o bună reversibilitate practică în condiții de etanșeitate perfectă a celulei fotogalvanice.

Sistemul fotocromic redox $Fe^{2+}/Fe^{3+}—I^-/I_3^-$ nu va depăși probabil situația de model pentru utilizarea în celule fotogalvanice dar este încă susceptibil de îmbunătățiri, cel puțin în ceea ce privește latura fotochimică.

Un alt exemplu de celulă fotogalvanică este cea cu zeoliți de Ag, propusă de Calzaferri [10], derivată din celula cu funcționare ciclică Ag/AgCl [33]. Reacția de încărcare a acestei celule este următoarea:

$$[Ag^+]_n\,[Zeol]\,(mCl^-)_{ads} \xrightarrow[\lambda > 350\,nm.]{h\nu.} [Ag_n]^{(n-r)+}\,[Zeol]\,(m-r)\,Cl^-_{ads} + r/2\,Cl_2 \quad (VI—3{,}1)$$

[Zeol] desemnează zeolitul schimbător de ioni.
Sistemul este eterogen (suspensie) și are o foarte bună capacitate de stocare. Într-o celulă fotogalvanică cu electrozi de Ag și Pt și în mediu clorhidric se atinge rapid o densitate de curent $i = 0{,}1$ mA.cm^{-2} la o tensiune de circa 700 mV. Celula poate funcționa și în regim pur fotoregenerativ. Figura VI—7 prezintă schematic modul de funcționare al acesteia în regim fotogalvanic. Aceste două tipuri de celule fotogalvanice ambele având

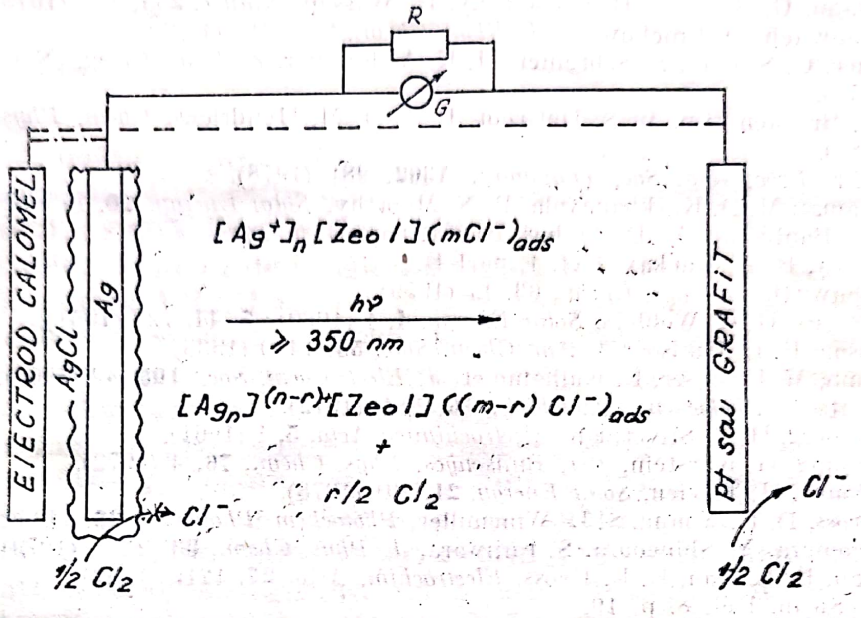


Fig. VI—7. — Schema unei celule fotogalvanice cu stocare utilizînd suspensii de zeoliți de argint [10].

capacitate de stocare apreciabilă, constituie deocamdată doar modele. Valoarea lor rezidă, după cum susține Calzaferri, în faptul că determină o atitudine față de calitatea metodelor de selectare a sistemelor fotochimice apte să funcționeze ca soluții de lucru în celule fotogalvanice. De asemenea permit să se opereze legături cu alte sisteme și procedee de conversie și stocare a energiei solare.

Bibliografie

1. G. Calzaferri, 4th Int. Conf. Phot. Conv. Stor. Solar Energy Report, Jerusalem, August 1982, part A. p. 81.
2. M. Archer, ref. 1, Panel Report.
3. J. Baumann, H. Grüniger, G. Calzaferri, Z. physik. Chem., **118**, 11 (1979).
4. M. D. Archer, M. Isabel, C. Ferreira, „Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy", Academic Press, Ed. J. S. Connolly, N. Y, 1981. Cap. 7, p. 201.
5. M. D. Archer, *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 17 (1975).
6. M. J. Albery, M. D. Archer, *Electrochim. Acta*, **21**, 1155 (1976).
7. M. D. Archer, M. J. Albery, *Afinidad*,**XXXIV**, 257 (1977).
8. M. J. Albery, A. W. Foulds, *J. Photochem.*, **10**, 41 (1979).
9. G. Calzaferri, *Chimia*, **35**, 209 (1981).
10. G. Calzaferri, E. Schumacher, Barbara Sulzberger, Ref. 1, part B ; p. 246.
11. S. G. Ionescu, Tatiana Oncescu, G. Stoica, Al II-lea Congres Național de Chimie, București, sept. 1981, vol. 2 Rezumate, p. 655.
12. Tatiana Oncescu, S. G. Ionescu, Ref. 1, part. B, p. 242.
13. Tatiana Oncescu, S. G. Ionescu, vol. rez. p. 233 Simpozionul Național de Utilizare a Energiei Solare Iași, Octombrie 1980.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VII

CONCENTRATOARE PENTRU CONVERSIA FOTOCHIMICĂ A ENERGIEI SOLARE

VII.1. Generalităţi

Este bine cunoscut faptul că radiaţia solară ce ajunge la nivelul solului are o marcantă fluctuaţie diurnă, sezonieră şi meteorologică. Tabelul I—1 prezintă o sumă de valori ale iradierii solare ($W \cdot m^{-2}$) şi fracţiile aportului diferitelor domenii de lungimi de undă la valoarea globală a acesteia pentru o atenuare AM2. Fără îndoială că un astfel de tabel ne permite să avem o vedere de ansamblu rapidă asupra posibilităţilor de extragere de energie şi a suprafeţelor de colectare necesare convertizorilor fototermici şi eventual celor fotoelectrici (celule fotovoltaice). Din punct de vedere fotochimic însă, şi prin acesta vom înţelege implicit cel care se referă la convertizori fotochimici propriu-zişi şi fotoelectrochimici, valorile insolaţiei date în $W \cdot m^{-2}$ nu sînt elocvente. Am subliniat în § I—3, faptul că vitezele reacţiilor fotochimice se pot exprima într-o manieră simplă şi pot fi prelucrate ulterior cu uşurinţă dacă se acceptă ca unitate de măsură pentru intensitatea luminoasă $M \cdot s^{-1}$ adică numărul de fotoni-gram (Einstein-i) ce sînt absorbiţi timp de o secundă într-un volum de reacţie de 1 dm^3. O astfel de unitate impune în consecinţă exprimarea insolaţiei în unităţi adecvate, în speţă în $E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$. Această exprimare este indispensabilă pentru a putea efectua estimări la prima vedere a suprafeţelor şi timpilor de colectare necesari pentru o capacitate de stocare dorită la o valoare bine determinată a eficienţei cuantice a convertizorului fotochimic considerat.

Tabelul VII—1 prezintă cîteva valori ilustrative ale insolaţiei în condiţii curente [1].

Tabelul VII—1

Valori comparative ale insolaţiei pe suprafeţele orizontale

Condiţii	L_0 ($W \cdot m^{-2}$)	J_s ($E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
AM 1 zi uscată senină	900	7×10^{-3}
AM 1,5 zi uscată senină	530	4×10^{-3}
AM 2 zi uscată senină	320	$2,5 \times 10^{-3}$
AM 4 zi uscată senină	130	7×10^{-4}
AM 1 zi înnorată	120	6×10^{-8}
Medie anuală pentru 12 ore zi	330	$3,5 \times 10^{-3}$

Valorile lui J_s prezentate în tabelul VII—1 sînt ceva mai modeste decît cele care ar putea fi calculate din tabelul I—2, în schimb se pare că sînt ceva mai realiste. Diferenţele existente între datele publicate de diverşi

autori și care se situează în jur de ±20% sînt perfect explicabile prin fluctuațiile apreciabile ale insolației în diferite puncte de pe glob, în diferiți ani iar în estimările posibilităților reale de conversie și stocare a energiei solare credem că este bine să se plece de la valorile puțin favorabile și nu de la cele maximale.

Plecînd de la ipoteza realistă a unui reactor solar fotochimic cu fereastră de intrare cu aria 1 m^2 și o grosime de strat absorbant de 0,05 m pentru reținerea totală a radiației, se poate calcula cu ușurință că intensitatea luminoasă absorbită exprimată în unități fotochimice se plasează în domeniul de valori $1{,}4 \cdot 10^{-7} - 1{,}4 \cdot 10^{-8}$ $M \cdot s^{-1}$, iar pentru condiții de zi înnorată $1{,}2 \cdot 10^{-12}$ $M \cdot s^{-1}$ Aceste valori sînt foarte mici comparativ cu valorile intensității luminoase cu care se produc și studiază reacțiile fotochimice în laborator sau în industrie ($10^{-5} - 10^{-3} M \cdot s^{-1}$). De la bun început este evident că pentru a realiza o punte acceptabilă între condițiile în care se conduc reacțiile fotochimice în laborator și condițiile în care aceste reacții trebuie produse în convertizori fotochimici solari, este necesară o concentrare de $10^1 - 10^4$ ori a radiației solare. Ținînd cont de faptul că numai o parte din radiațiile solare sînt eficiente fotochimic, datorită faptului că lungimea de undă de prag $\lambda_s < 700$ nm, un factor de concentrare de 10^2 pare neapărat necesar pentru a realiza viteze de conversie și stocare fotochimică acceptabile, cel puțin ținînd cont de tipurile de reacție fotochimice ce sînt pînă în prezent candidați potențiali ai acestui tip de conversie.

Rezolvarea acestei probleme poate fi atacată în principiu pe două căi. O cale o constituie găsirea de noi sisteme fotochimice care să fie pe de o parte caracterizate de randamente cuantice globale mari, apropiate de unitate sau dacă este cu putință mult supraunitare (reacții în lanț), iar pe de altă parte să fie puternic absorbante ($10^3 \leqslant \varepsilon \leqslant 10^5 M^{-1} \cdot cm^{-1}$). În aceste condiții volumul de sistem fotochimic reactant poate fi redus fără dificultate foarte mult iar valoarea intensității luminoase poate face un salt de două ordine de mărime. Cum cel puțin pentru moment plecăm de la sisteme fotochimice date, a căror alegere a fost dictată de cerințele compromisului optim, a doua cale de rezolvare a problemei înainte menționate o constituie utilizarea concentratoarelor solare.

VII.2. Tipuri de concentratoare solare

Pentru moment se dispune de trei tipuri de concentratoare solare, imaginate și construite pentru convertizorii de tip fototermic sau fotovoltaic:

1) Concentratoare tip oglindă: plană, cilindrică, sferică, parabolică.

2) Concentratoare tip lentilă: lentile Fresnel.

3) Concentratoare solare de tip luminescent (LSC).

1) Concentratoarele de tip oglindă au fost intens studiate din toate punctele de vedere și experimentarea lor a arătat utilitatea și deficiențele lor. Există un bogat material bibliografic ușor accesibil tuturor celor interesați în subiect. Consultarea colecțiilor Solare Energy și Hydrogen Energy pînă în jurul anilor 1980 oferă o panoramă bogată asupra acestor tipuri de concentratoare. Despre preocupările de acest gen de la noi din țară, informații destul de complete le oferă cîteva lucrări [2—4]. Nu face

obiectul preocupărilor acestei lucrări examinarea detaliată a concentratoarelor de tip oglindă. Merită totuși reținute cîteva calități și deficiențe ale acestora :

— sînt perfect realizabile tehnic în variantele cele mai diferite, adecvate scopului propus ;

— concentratoarele oglindă metalice cu factori de concentrare modești sînt relativ ieftine ;

— efectul de concentrare nu prezintă practic sensibilitate spectrală și concentrarea poate atinge valori mari ;

— se pot realiza ansamble de oglinzi concentratoare de construcție simplă (plană) care să substituie oglinzile concave de arie și putere concentratoare mare ;

— o problemă o constituie calitatea acoperirii reflectătoare și a celei de protecție pentru a rezista la efectul de deteriorare datorat intemperiilor, soarelui și umidității ;

— cu rare excepții, pentru menținerea iluminării optime, oglinzile trebuie orientate în raport cu soarele fie manual, fie cu dispozitive automate ;

— în scopul colectării radiației solare de pe suprafețe mari sistemele complexe de oglinzi trebuie orientate coordonat, necesitînd sisteme electromecanice și elemente de automatizări ce ridică apreciabil costul acestor sisteme.

2) Concentratoarele tip lentilă Fresnel sînt foarte utile atunci cînd este necesară colectarea radiației solare pentru suprafețe mici (fotocelule cu GaAs). Principalele lor calități rezidă în :

— putere foarte mare de concentrare (Factori de × 100 sînt curenți) ;

— realizarea tehnică relativ ușoară în raport cu oglinzile de aceeași putere de concentrare (matrițare) ;

— materiale ușoare și ieftine (mase plastice din categoria sticlelor organice, ex. plexiglas) ;

— exceptînd depunerile de praf, sînt mai puțin sensibile la o serie de agenți corozivi.

Defecțiunile lor rezidă tot în necesități de orientare și mai ales în faptul că nu pot realiza arii mari de colectare.

3) Concentratoarele de tip luminescent constituie o categorie relativ nouă, în bună măsură sînt încă în stadiul de experiment dar se pretează în mod deosebit pentru utilizarea cu dispozitive convertizoare cuantice, de tipul celulelor fotovoltaice și reactorilor fotochimici solari. Din acest motiv vor fi tratate detaliat în cele ce urmează.

VII.2.1. Concentratoare solare luminescente (LSC)

Caracteristici generale. Concentratoarele de tip LSC constau din straturi plane de materiale luminescente conținute într-o matrice solidă : sticlă sau materiale plastice transparente ce le conferă rigiditate și alte calități mecanice, cu o formă de tip placă plană, avînd suprafețe și grosimi conforme nevoilor pentru care au fost realizate. Radiația solară este receptată de fața plană a plăcii și după absorbție în masa materialului absorbant este reemisă, de regulă prin fluorescență. Radiația reemisă, suferind fenomene de reflexie totală multiple pe suprafețele placă-aer, iese cu

Scanned with OKEN Scanner

pierderi acceptabile prin marginile colectorului, așa cum este ilustrat în figura VII—1.

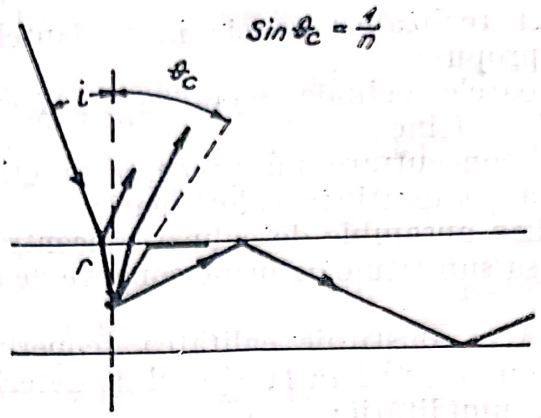


Fig. VII—1. — Schema de principiu a funcționării concentratorului luminescent solar [5a].

i este unghiul de incidență al radiației solare (directă sau difuză), r este unghiul de refracție al radiației care intră în matricea concentratorului și este absorbită de regulă în proporție de minimum 90%, θ_c este unghiul de reflexie totală pentru interfața mediilor optice matrice-aer, care rezultă din binecunoscuta relație :

$$\sin \theta_c = \frac{1}{n} \qquad \text{(VII—1)}$$

unde n este indicele de refracție al materialului transparent al matricei în raport cu aerul.

Pentru incidența normală a radiațiilor, fracția de lumină F care se pierde la interfața concentrator-aer prin reflecție înapoi în aer este dată de relația lui Fresnel (I—5,12) și evident depinde de lungimea de undă a radiației incidente. Pentru radiațiile din domeniul vizibil al spectrului 400 nm $\leqslant \lambda \leqslant$ 750 nm, deși n variază sensibil, F este plasat între valorile 0,03 și 0,09, depinzînd atît de valoarea lui $n = n(\lambda)$, cît în bună măsură și de calitatea optică a suprafeței de separare. Pentru radiația policromatică solară, domeniul vizibil, o valoare de 0,07 a lui F poate fi luată în considerație în diferitele calcule de pierderi fără erori prea mari. În cazul în care incidența radiațiilor nu este normală la suprafața concentratorului, pierderile de reflecție la incidență cresc substanțial cu creșterea unghiului i. Figura VII—2 [6] ilustrează foarte bine acest fenomen pentru interfața aer-sticlă pentru radiația cu $\lambda = 308$ nm.

Pînă la o incidență de aproximativ 30°, pierderile de reflexie la interfață nu depășesc 10%. Funcție de materialul matricei și substanțelor luminescente, această valoare poate varia cu $\pm$ 5% rămînînd totuși foarte convenabilă. Este o concluzie extrem de importantă deoarece arată că poziția plăcii concentrator față de soare este foarte puțin critică și în *consecință spre deosebire de concentratoarele tip oglindă sau lentilă Fresnel, concentratoarele LSC nu necesită modificări de orientare.*

Friedman (vezi trimiteri bibliografice [5]) a calculat pentru un concentrator de tip LSC cu absorbție totală și randament de emisie de luminescență 100%, fracția de lumină incidentă care poate fi colectată de acesta, F_c conform relației:

$$F_c = \frac{4(n^2 - 1)^{1/2}}{(n + 1)^2} \qquad \text{(VII—2)}$$

Dependența fracției de colectare F_c de valoarea indicelui de refracție este prezentată în figura VII—3 [5].

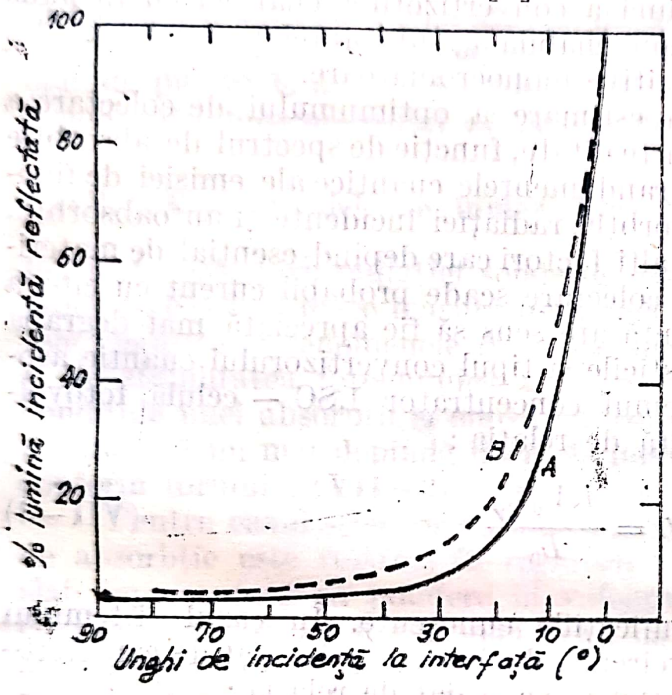


Fig. VII—2. — Dependența fracției de lumină pierdută prin reflexie, față de unghiul de incidență la interfață aer-solid pentru radiația cu $\lambda = 308$ nm [6]. A — interfața aer-sticlă; B — interfața aer-apă.

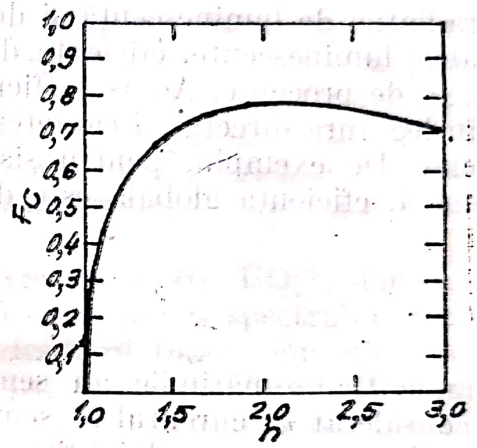


Fig. VII—3. — Variația fracției de colectare, cu indicele de refracție al materialului concentratorului [5a].

Dependența $F_c(n)$, așa cum rezultă din figura VII—3, arată că materialele matrice comune, cum este sticla sau plexiglasul, sînt apropiate de condiția de optim a colectării, asigurînd un cost redus al concentratoarelor LSC pentru o eficiență a colectării de aproape 75%.

Principiul de funcționare al concentratoarelor de tip LSC prezentat mai înainte arată că în limite largi, factorul de concentrare poate fi modificat cu ușurință din raportul ariilor plăcii receptoare și al suprafeței laterale a acesteia. Posibilitățile de acționare asupra acestor parametri concură în sensul obținerii unei concentrări maxime a radiației solare.

Din cele prezentate pînă acum, reies clar avantajele concentratoarelor de tip LSC:

— cost redus al materialelor și de fabricație;
— realizarea simplă cu tehnologii deja existente;
— colectează în egală măsură atît radiația solară directă cît și cea difuză cu mare eficiență;
— eficiența colectării nu depinde critic de unghiul de incidență al radiației, astfel încît este înlăturată orice necesitate de orientare a concentratorului și utilizarea acestuia este simplă, fără consum de energie suplimentară;

— problemele de disipare a căldurii sînt reduse la minim deoarece radiațiile cu lungimi de undă mici (UV) sau prea mari (IR mediu) nu sînt focalizate;

— separă funcțiile concentrator-convertizor, convertizorul putînd fi ferit de expunere la intemperii în incinte adecvate, în afară aflîndu-se exclusiv concentratorul;

— se poate realiza tehnic cu mare simplitate și ușurință acoperirea unor arii mari de colectare, practic imposibilă pentru concentrări de tip oglindă sau lentilă;

— permit o utilizare optimă a convertizorilor cuantici cu răspuns spectral îngust prin alegerea convenabilă a substanțelor luminescente, acționînd întrucîtva și ca dispozitive monocromatoare.

Figura VII—3 a permis o estimare a optimumului de colectare a energiei solare de circa 75%. În realitate, funcție de spectrul de absorbție al substanțelor luminescente, de randamentele cuantice ale emisiei de fluorescență, de balanța dintre absorbția radiației incidente și autoabsorbția radiației de luminescență și de alți factori care depind esențial de materialele luminescente, eficiența de colectare scade probabil curent cu cîteva zeci de procente. Această eficiență are sens să fie apreciată mai degrabă în legătură directă cu caracteristicile și tipul convertizorului cuantic asociat. De exemplu, pentru sistemul concentrator LSC — celulă fotovoltaică, eficiența globală este dată de relația:

$$\eta = \frac{i_S V_0 \eta_{fF}}{L_0} \qquad \text{(VII—3)}$$

unde toate mărimile au semnificațiile cunoscute. În cazul sistemului considerat i_S, curentul de scurtcircuit, depinde în principal de caracteristicile concentratorului LSC. Astfel i_S va fi dat de relația:

$$i_S = \varphi_f \cdot F_c \cdot F_T \cdot F_M \cdot \eta_\varphi \cdot \frac{F}{N_A} \int_{\lambda_0}^{\lambda_g} I_S(\lambda)\,\alpha(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda \qquad \text{(VII—4)}$$

unde φ_f este randamentul cuantic de fluorescență al materialului luminescent, F_T este fracția de lumină reemisă ce ajunge pe celula fotovoltaică, F_M este fracția de lumină reemisă ce nu s-a pierdut datorită imperfecțiunilor colectorului (centri împrăștiere, fisuri etc.), F este numărul lui Faraday, iar N_A numărul lui Avogadro. Restul mărimilor au semnificațiile cunoscute din capitolul I. Relațiile pot fi justificate cu ușurință prin raportare la discuțiile și ecuațiile prezentate în același capitol privind eficiențele conversiei în energie electrică. $\alpha(\lambda)$ se referă exclusiv la concentrator.

Relațiile (VII—3) și (VII—4) au permis evaluări de eficiență globală cuprinse între 4,9 și 8,1% pentru celulele fotovoltaice $CuInSe_2$ și GaAs cuplate cu concentratoare LSC. Deși eficiențele globale menționate sînt mai mici decît cele ale dispozitivelor convertizoare originale, ele sînt suficient de mari. Marele avantaj apare în faptul că se realizează reducerea costurilor dispozitivelor fotovoltaice cu mai mult de un ordin de mărime pentru unitatea de suprafață de colectare, reducere care rămîne deschisă ca valoare. Astfel se raportează [5] o reducere a prețului de cost al celulelor solare cu siliciu monocristal de la 1000 \$/m² la circa 100 \$/m². În

Scanned with OKEN Scanner

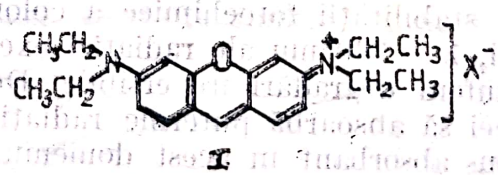
aceste condiții producerea de electricitate cu module concentrator LSC — celule fotovoltaice începe să devină eficientă economic. Nu au fost dezvoltate încă modelele corespunzătoare pentru sisteme concentrator LSC-reactor fotochimic.

Merită însă în mod deosebit remarcat faptul că iluminarea dispozitivelor fotoelectrochimice de tip celulă fotovoltaică cu joncțiune semiconductor-electrolit, nu cu radiație policromatică directă ci utilizînd o fereastră cu material fluorescent care funcționează conform caracteristicilor monocromatoare ale concentratoarelor tip LSC, conduce chiar la îmbunătățiri ale eficiențelor globale de conversie. Astfel Müller și Manasen [5 b] raportează o îmbunătățire cu aproximativ 5% a eficienței globale de putere η_e a celulelor fotovoltaice CdSeTe//S^{2-}/S_2^{2-}//CdS și chiar a densității fotocurentului i_m prin utilizarea ferestrelor cu fluoresceină.

VII.2.2. Caracteristici ale materialelor luminescente

Eficiența colectării radiației solare de către concentratoarele tip LSC depinde în cea mai mare măsură de caracteristicile spectrale, de randamentele cuantice și fenomenele de autostingere și stingere ale fluorescenței și de stabilitatea fotochimică a substanțelor luminescente utilizate. În condițiile unei absorbții și emisii cu randamente 100%, eficiența colectării tinde să nu mai depindă decît de indicii de refracție ai plăcii colector, conform formulei (VII—2).

Pentru cazul sticlelor cu ioni fluorescenți cum este UO_2^{2+}, domeniul de absorbție este restrîns în regiunea 350—450 nm a spectrului solar, slab reprezentată ca pondere în valoarea iradierii totale, iar eficiențele colectării sînt în acest caz mici [5 c], dar pot fi mult îmbunătățite prin adaosuri de ioni de metale din seria lantanidelor. Cele mai bune rezultate sînt furnizate de diferiți coloranți organici. Prima problemă în cazul utilizării coloranților organici este suprapunrea spectrelor de absorbție și a celor de emisie ale acestora. În cazul unor deplasări Stokes mici (cîteva zeci de nm), emisia și reabsorbția necesară a fotonilor conduce la pierderi mari de energie radiantă colectată. Astfel, în cazul colorantului Pyronin B(I):



I (I)

spectrele de absorbție și emisie prezintă o deplasare Stokes de numai 20—30 nm, așa cum rezultă din figura VII—4.

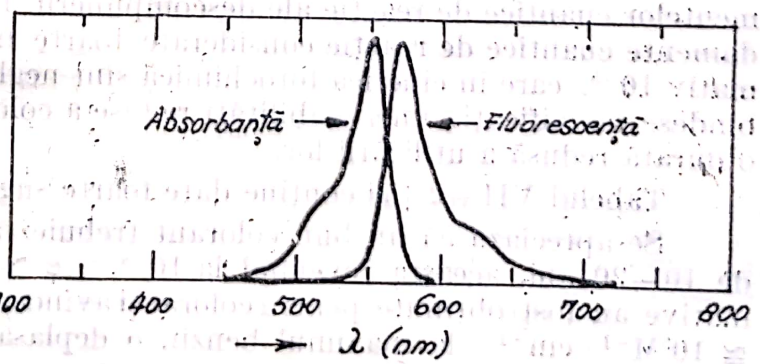
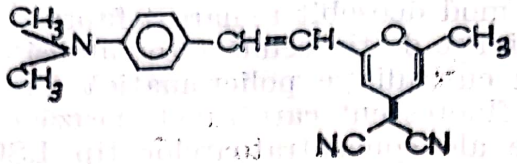


Fig. VII—4. — Spectrele de absorbție-emisie ale Pyronin B în etanol [5a].

Scanned with OKEN Scanner

— În consecință pierderile datorate exclusiv proceselor de emisie și reabsorbție se ridică la circa 25%. În cazul altor coloranți cum este de pildă DCM(II)



(II)

deplasările Stokes sînt de aproximativ 150 nm așa cum rezultă din figura VII—5. Suprapunerea celor două spectre este minoră și pierderile nu depășesc în acest caz cîteva procente.

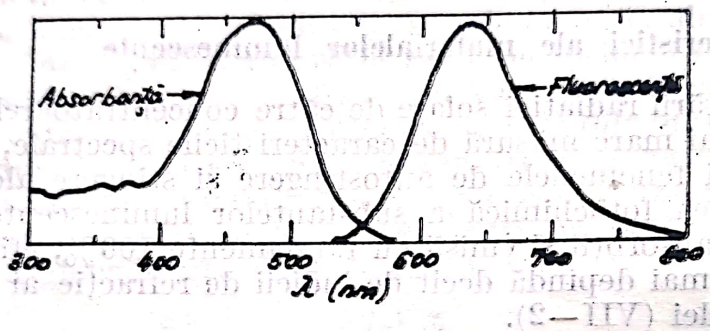


Fig. VII—5. — Spectrele de absorbție-emisie ale DCM în N,N'-dimetil-acetamidă [5a].

A doua problemă importantă o constituie găsirea unor coloranți cu absorbtivități molare mari, $10^3 - 10^5 M^{-1} \cdot cm^{-1}$, astfel încît pe de o parte să se poată realiza absorbția radiației solare ce intră în concentrator pentru grosimi de strat mici iar pe de altă parte aceasta să se realizeze pentru concentrații mici de colorant, evitîndu-se fenomenele nedorite de autostingere. Chestiunile legate de studiul fluorescenței pot fi urmărite pe larg în lucrarea lui Parker [7].

A treia problemă care dealtfel din punct de vedere practic este esențială, este problema stabilității fotochimice a coloranților aleși. Pentru lungimi de undă mici, $\lambda < 330$ nm ale radiației excitatoare, practic toți coloranții organici suferă degradări ireversibile. De aceea este necesar ca materialul matricei să absoarbă puternic radiațiile cu $\lambda < 350$ nm sau să se adauge un compus absorbant în acest domeniu. Oricum, în spectrul solar radiațiile cu $\lambda < 350$ nm apar cu fluxuri foarte mici. Pentru lungimile de undă mari, $\lambda \geqslant 400$ nm, majoritatea coloranților organici sînt foarte stabili. Calitatea de foarte stabili este mai bine precizată prin valorile randamentelor cuantice de reacție ale descompunerii. Deși pare neobișnuit, randamente cuantice de reacție considerate foarte mici, de exemplu aproximativ 10^{-5}, care în cinetica fotochimică sînt neglijate pur și simplu, dobîndesc semnificația unei stabilități reduse a coloranților și în consecință o durată redusă a utilizării lor.

Tabelul VII—2 [5] conține date foarte sugestive în acest sens.

Se apreciază că un bun colorant trebuie să aibă o durată de viață de 10—20 ani, aceasta revenind la $10^{-8} > \varphi > 10^{-9}$. Aceste valori estimative au fost obținute pentru coloranți avînd absorbtivitățile molare $\varepsilon \cong \cong 10^5 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ la maximul benzii, o deplasare Stokes de 100 nm, o

concentrație superficială de 10^{20} molecule/m² și o expunere solară de 5 ore cu insolația de 3×10^{20} fotoni $\cdot$ m^{-2} $\cdot$ s^{-1}.

Nu trebuie pierdut nici un moment din vedere faptul că aceste randamente „mari", aproximativ 10^{-5}, se datorează în primul rînd compo-

Tabelul VII—2

Randamentele cuantice ale degradării și timpii de înjumătățire ai coloranților

$\varphi \cdot 10^5$	$T_{1/2}$
1	2 zile
0,1	2—3 săptămîni
0,01	5—6 luni
0,001	4—5 ani
0,0001	40—50 ani

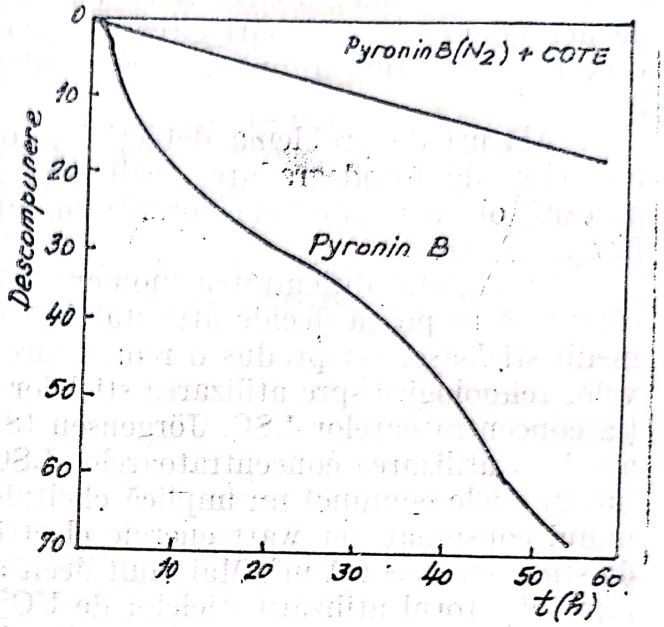


Fig. VII—6. — Efectul degazării și al adaosului de stingător al stării de triplet a ciclooctotetraen (COTE) asupra fotodescompunerii Pyronin B (I) [5a].

nentei ultraviolete a radiației policromatice solare. Eliminarea acesteia, care oricum nu prejudiciază sensibil randamentele de conversie fotoelectrică sau fotochimică, poate fi de un folos real în cazul concentratoarelor solare LSC. Astfel, randamentele cuantice scad brusc de la 10^{-5} la 10^{-7}.

În cazul în care coloranții se află în soluție lichidă, conținută în containere transparente adecvate, randamentele cuantice pot fi micșorate substanțial prin alegerea condițiilor de concentrație, de mediu, de pH. Lipsa O_2 dizolvat este de importanță majoră ca și prezența unor stingători ai stărilor excitate de triplet ale coloranților. Figurile VII—6 și VII—7 [5] ilustrează aceste posibilități în cazul colorantului (I).

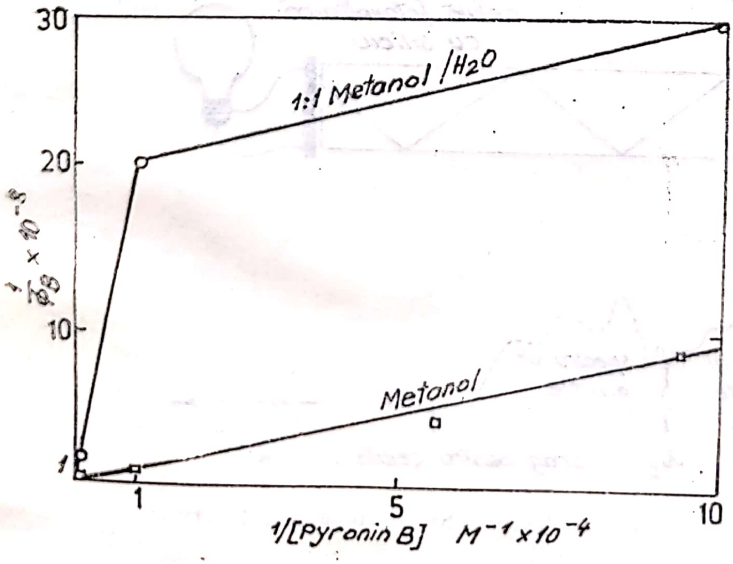


Fig. VII—7. — Efectul concentrației colorantului asupra fotodescompunerii de Pyronin B(I) în solventul CH_3OH sau CH_3OH/H_2O [5a].

În ultimă instanță problema stabilității coloranților ce urmează să fie utilizați în concentratoarele LSC reclamă studiul cineticii și mecanismelor de reacție ale fotodegradării acestora. Dificultatea esențială a unor asemenea studii constă în valorile extrem de reduse ale randamentelor cuantice ale fotodegradării. Astfel, pentru a detecta 10μ moli de produși de degradare sînt necesari circa 2 ani expunere cu radiație laser avînd fluxul de 3×10^{18} fotoni/s, dacă randamentul fotodegradării este $\varphi = 3 \times 10^{-8}$.

Alături de problema detecției fotoprodușilor și a măsurării randamentelor de fotodegradare, realizarea unor concentratoare LSC eficace necesită obținerea de noi coloranți cu caracteristici spectrale și stabilitate îmbunătățite.

Dată fiind dificultatea momentană a găsirii unor coloranți asupra cărora să se poată decide atît stabilitatea cît și modul de încorporare în medii sticloase, s-a produs o reorientare a investigațiilor cît și a tentativelor tehnologice spre utilizarea sticlelor conținînd ioni UO_2^{2+} în construcția concentratoarelor LSC. Jörgensen [8], în urma unei analize detaliate, arată că utilizarea concentratoarelor LSC cu ioni UO_2^{2+} (perfect încorporabili în sticle comune) nu implică cheltuieli de fabricație mari, costul uraniului consumat per watt energie electrică nedepășind costul unei plăci de sticlă cu $S = 0{,}1$ m^2. Mai mult decît atît, Reisfeld [9, 10], care este de fapt inițiatorul utilizării sticlelor de UO_2^{2+} în concentratoarele de tip LSC, propune o îmbunătățire a eficiențelor de utilizare a radiației solare prin integrarea concentratoarelor LSC și captatoarelor termice de energie solară așa cum rezultă din figura VII—8 [9, 10]. Radiația solară care cade pe concentratorul LSC sub unghiuri mai mari decît unghiul critic de reflexie totală θ_c este pierdută dar așa cum se poate estima din indicele de refracție $n \sim 1{,}5$ al sticlei comune și din graficul din figura VII—3, această pierdere nu este mai mare de 25—30%. O parte din fracția de 75.—

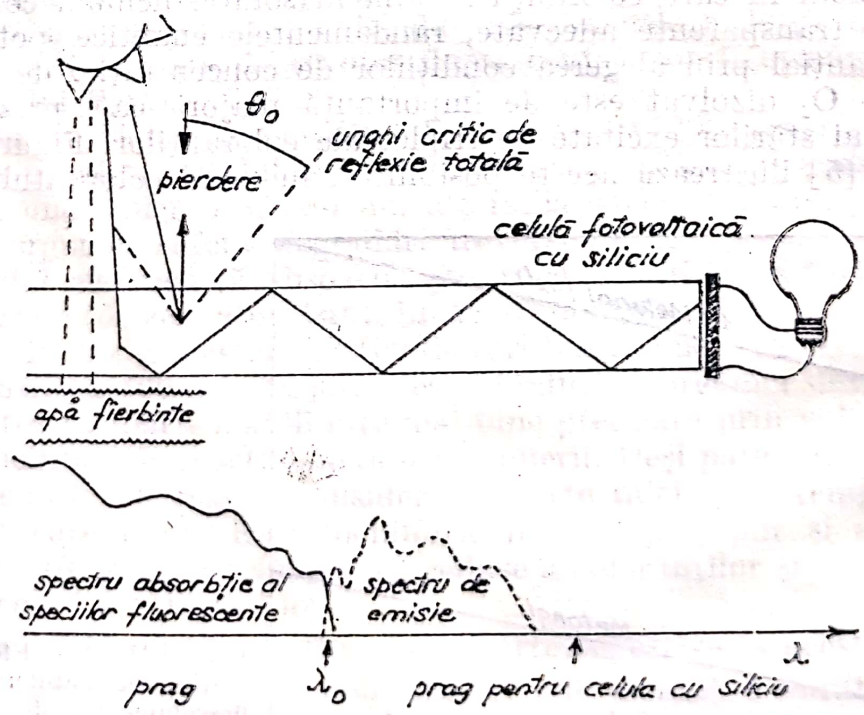


Fig. VII—8. — Sistem hibrid: colector LSC și colector fototermic [9, 10].

70% radiație colectată este concentrată prin efect LSC și prin reflexii multiple pe fețele plan-paralele ale plăcii colectoare, este „monocromatizată" în sensul că este reemisă într-un domeniu spectral convenabil receptorului fotovoltaic plasat la capătul plăcii colectoare și utilizată de receptorul fotovoltaic pentru producerea de energie electrică.

Cum ionii uranil UO_2^{2+} absorb doar o fracție redusă din radiația solară incidentă pe placa colectoare, radiația cu $\lambda > 450$ nm, chiar cea infraroșie, este transmisă apei din colectorul fototermic fie direct, fie prin intermediul încălzirii plăcii. Apa caldă astfel produsă poate fi utilizată ca atare, sau în scopuri de climatizare. Acest principiu de cuplare a unor convertizori de energie solară de tipuri diferite în sisteme hibride este eficient și se pare că va sta la baza dispozitivelor practice ale tehnologiei solare, așa cum este prefigurat de sistemele Yokohama Mark 5 și 6 [11, 12].

Bibliografie

1. M. D. Archer, W. J. Albery, *Afinidad*, **XXXIV**, 257 (1977).
2. A. Dănescu, S. Bucurenciu, S. Petrescu, „Utilizarea energiei solare", Edit. tehnică, București, 1980.
3. Simpozionul Național de Utilizare a Energiei Solare, Iași, Octombrie 1980.
4. Simpozionul Național privind Surse Neconvenționale de Energie, Iași, Octombrie, 1982.
5. 4-th Intern. Conf. Photochem. Conv. Stor. Solar Energy, Ierusalem, 1982.
   a) E. Berman, P. Wildes, „Luminiscent Solar Concentrators", Part A, p. 43;
   b) N. Müller, J. Manassen, Pl. Lect., p. 308;
   c) N. Manor et all., ibidem, p. 296.
6. J. G. Calvert, J. N. Pitts, Jr., „Photochemistry, „Cap. 7, p. 754, John Wiley & Sons, New York, 1966.
7. C. A. Parker, „Photoluminiscence of Solutions", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1968.
8. C. K. Jörgensen, „Quantum Harvesting and Energy Transfer", în „Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy", Cap. 3, Ed. J. S. Connolly, Academic Press, New York, 1981.
9. R. Reisfeld, S. Neuman, *Nature*, **274**, 144 (1978).
10. R. Reisfeld, Y. Kalinsky, *Nature*, **283**, 281 (1980).
11. T. Ohta, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1**, 113 (1976).
12. T. Ohta, ibidem, **2**, 203 (1978).

Scanned with OKEN Scanner

ÎNCHEIERE

După calcule estimative încă de acum zece ani, energia depozitelor de combustibil fosil de pe Pămînt a fost estimată la a fi echivalentă cu 4×10^{22} J iar viteza de consum anual al acestor depozite este de 3×10^{20} J. Aceste cifre au făcut să se înțeleagă că pe de o parte trebuie îmbunătățită productivitatea fotosintezei plantelor, iar pe de altă parte trebuie depus un efort deosebit pentru înțelegerea mecanismului fotosintezei naturale, astfel ca să se poată ajunge la a mima aceste procese în laborator. Într-adevăr, potențialul producerii de hrană, combustibil și chimicale ar fi enorm dacă plantele ar putea fi manipulate de noi, iar pe altă parte dacă am putea construi dispozitive echivalente fotobiologice și/sau fotochimice pentru fotosinteză care să depășească în eficiență pe cel realizat în procesele ce au loc în plante.

Dacă ne-am referi numai la unul din aceste aspecte, cel de producere a unui combustibil cum este hidrogenul (care a constituit dealtfel și problema centrală tratată în această lucrare, următorul exemplu este foarte semnificativ. Aprecierea necesarului de spațiu în comparație cu o centrală convențională de 100 MW putere instalată, conduce pentru un randament de 10% al conversiei de energie pentru radiații intense, la o suprafață de iradiere de 1,5 km^2. O asemenea centrală de hidrogen ar produce 10 000 t H_2, astfel că reprezintă cu adevărat o cale tentantă de produs energie pentru viitor. Dar pentru a se ajunge la această etapă de elaborare a unei tehnologii solare trebuie mai întîi găsiți fotosensibilizatorii și catalizatorii cei mai activi și totodată ieftini, care să justifice cheltuielile pentru instalarea unor centrale mari, în regiunile puternic însorite. Bineînțeles, este încă prematur de a face considerații de rentabilitate în comparație cu alte procedee convenționale sau cu cele care se găsesc în experimentare, deoarece, așa cum s-a subliniat în capitolele respective, pînă astăzi nu s-a creat nicăieri în lume un ansamblu tehnologic care să realizeze obținerea de fotohidrogen din apă. Aceasta nu numai din lipsa unor date tehnice necesare dar și pentru că rezultatele cercetării nu au ajuns încă în stadiul de a optimiza un anumit sistem de conversie fotochimică ce ar putea funcționa ciclic un timp suficient de îndelungat. Importanța deosebită a transformării directe a energiei solare în energie chimică ce se stochează (cum este și H_2), într-un mod relativ simplu și independent de variațiile zilnice și după anotimpuri ale iradierii unui anumit loc de pe Pămînt, justifică nu numai susținerea materială dar și solicitarea intensă în continuare a cercetării, dirijată în această direcție. Bineînțeles că în aprecierile de mai înainte trebuie luate în considerare și soluțiile indirecte, ca bunăoară producerea electrolitică a hidrogenului cu ajutorul curentului electric generat de celulele solare. Care dintre căi, directă sau indirectă, va fi adoptată în viitor depinde de randamentul total după optimizarea procedeului; el va arăta care dintre procedee este cel mai ieftin în obținere și cel mai economic în exploatare.

Scanned with OKEN Scanner

Avantajul pe care îl va prezenta reușita rezolvării conversiei fotochimice a energiei solare, așa cum s-a arătat și în Introducere, este recunoscut astăzi chiar și de cei mai proeminenți apărători ai altor surse de energie, ca de ex. a energiei nucleare. De aceea, considerarea eforturilor care trebuie depuse pentru conversia energiei solare prin producerea de fotohidrogen constituie o sarcină stringentă a cercetării științifice în etapa actuală și viitoare.

Scanned with OKEN Scanner

TATIANA ONCESCU, S. G. IONESCU,
Conversie fotochimică și stocare de energie solară
(Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy),
Editura Academiei R. S. România, București, 1985, 272 p.

Abstract

The photochemical conversion and storage of solar energy is one of the most modern and interesting features of its utilization. The exploring in this field was promoted by the decrease of fossil fuel deposits and by the prospect of a solar non pollutant and perhaps unexpensive technology.

The authors present here the newest results obtained in this field as well as their modest contribution.

CHAPTER I treats on the main problem of the photochemical conversion, namely the utilization of the quantum energy $h\nu$ of solar radiation, prior to its degradation into heat. The elements of photochemistry indispensable for understanding this problem are also presented.

CHAPTER II deals with the important aspects of photochemical conversion and storage of solar energy by using organic photochromic systems and their applications in the artificial photosynthesis of some interesting small scale products. The authors underline the advantages of this type of conversion and storage comparatively to the photothermal one.

CHAPTER III dwells on the natural photosynthesis as the most improved model of photochemical conversion and storage of solar energy. There is also described the bacterial photosynthesis which permits to understand how the two photosynthetic units act in alga and green plants producing a large variety of chemical compounds.

CHAPTER IV presents the most explored abiotic systems able to convert the energy of the solar radiations into chemical one, particularly as hydrogen, the fuel of the future. One describes how these systems work via electron transfer and sensitized photodecomposition of water into H_2 or/and O_2. The role of the micelles, emulsions, polyelectrolytes and semiconductor colloidal suspensions is considered and some hypothetical photochemical conversion cells are presented too.

CHAPTER V analyses the photoelectrochemical conversion, especially in respect to the devices which use semiconductor electrodes. The concomitant conversion and storage capabilities of the photoelectrochemical cells (PEC) are stressed out. Special attention is paid to the impact of microheterogeneous PEC systems in some solar technologies, particularly in waste water and biomasses treatment. These systems act as efficient depollutants and serve also to produce fuel (H_2, CH_4, C_2H_6).

CHAPTER VI concerns the major aspects of the construction, functioning and performances of the photogalvanic cells. In authors'

Scanned with OKEN Scanner

opinion these devices are better working as storage photobatteries rather than common photogalvanic cells.

In CHAPTER VII are presented the newest data on the utilization of the luminescent solar concentrators (LSC) in photochemical and photoelectrical conversion, as potential competitors of classical mirrors or Fresnel lenses.

In CONCLUSION one takes into account the prospect of a solar technology, e.g. H_2 photogeneration, justifying the financial support in the world for the scientific research in this field.

Scanned with OKEN Scanner

TATIANA ONCESCU, S. G. IONESCU,
Conversie fotochimică și stocare de energie solară
(Фотохимическая конверсия и накопление солнечной энергии)
Editura Academiei R. S. România, București, 1985, 272 p.

Резюме

Фотохимическая конверсия и накопление солнечной энергии является одним из наиболее современных и интересных аспектов использования этой энергии. Исследования в этой области были стимулированы в результате истощения запасов полезных ископаемых (в особенности нефти), а также перспективой использования незагрязняющей и предположительно недорогой технологии.

В первой главе настоящей работы рассматривается основная проблема фотохимической конверсии, использование энергии солнечных радиаций до их перехода в тепловую энергию. Поэтому авторы излагают прежде всего элементы происходящих фотохимических процессов, которые необходимы для понимания исследуемого вопроса.

Во второй главе излагаются основные аспекты фотохимической конверсии и накопления солнечной энергии посредством органических фотохромических систем, а также их применение в искусственном фотосинтезе некоторых веществ небольшого тоннажа. Авторы отмечают преимущества этого типа конверсии и накопления энергии сравнительно с фототермическим.

В третьей главе исследуются вопросы фотосинтеза в природе как наиболее совершенствованная модель фотохимической конверсии и накопления солнечной энергии. Вначале рассматривается фотосинтез бактерий, позволяющий расширить понимание механизма действия двух факторов фотосинтеза в водорослях и зеленых растениях, производящих большое разнообразие химических веществ. Отсюда и вытекает мысль об использовании некоторых биомиметических систем для получения горючего.

В четвертой главе излагаются наиболее важные (небиологические) системы, способные преобразовать энергию солнечной радиации в химическую энергию, а именно в водород, являющимся топливом будущего. Описываются механизм работы этих систем, протекающий при помощи процессов перехода электронов, а также механизм фотосенсибилизированного распада воды в H_2 и/или O_2. Излагается также краткий обзор роли мицелл, эмульсий, полиэлектролитов и взвесий коллоидных полупроводников в фотолизе воды. В заключение представлен ряд полуклеток получения H_2 или O_2 из воды и несколько типов ипотетических клеток для фотохимической конверсии.

В пятой главе проводится анализ фотоэлектрической конверсии энергии главным образом в корреляции с устройствами на полупроводниковых электродах. Отмечаются возможности конверсии и одновременного накопления в клетках фотоэлектролиза (PEC). Особое внимание уделяется воздействию микроэтерогенных систем PEC в некоторых солярных технологиях обработки сточных вод и биомасс в целях очищения и производства горючих газов (H_2, CH_4 и C_2H_6).

Scanned with OKEN Scanner

В шестой главе рассматриваются основные аспекты механизма действия, строения и параметров фотогальванических клеток. По мнению авторов, в настоящее время эти устройства работают скорей всего как фотобатареи накопления, чем как прямые источники электроэнергии.

В седьмой главе излагаются новейшие данные об использовании люминисцентных солярных концентратов (LSC) в фотохимической и фотоэлектрической конверсии. Отмечаются особые преимущества этих концентратов по сравнению с классическими типа вогнутого зеркала или линзы Френеля.

В завершающей части работы рассматривается возможность разработки соответствующей солярной технологии, например, для фотогенерирования водорода, которая оправдывает те значительные финансовые затраты, влаживаемые в научное исследование в этой области в мировом плане.

Redactor: Ing. HENRIETTE TURCU
Tehnoredactor: IONEL TUDOR
Coperta de: THEODOR POPA

Bun de tipar. 4. IX. 1985.
Format 16/70×100. Coli de tipar 17.
C. Z. pentru biblioteci mari: 523.72.004.4
621.472
523. 72: 620.92: 541.144.7
C. Z. pentru biblioteci mici: 523.72

c. 160 — I. P. Informația
str. Brezoianu nr. 23—25,
București

Scanned with OKEN Scanner